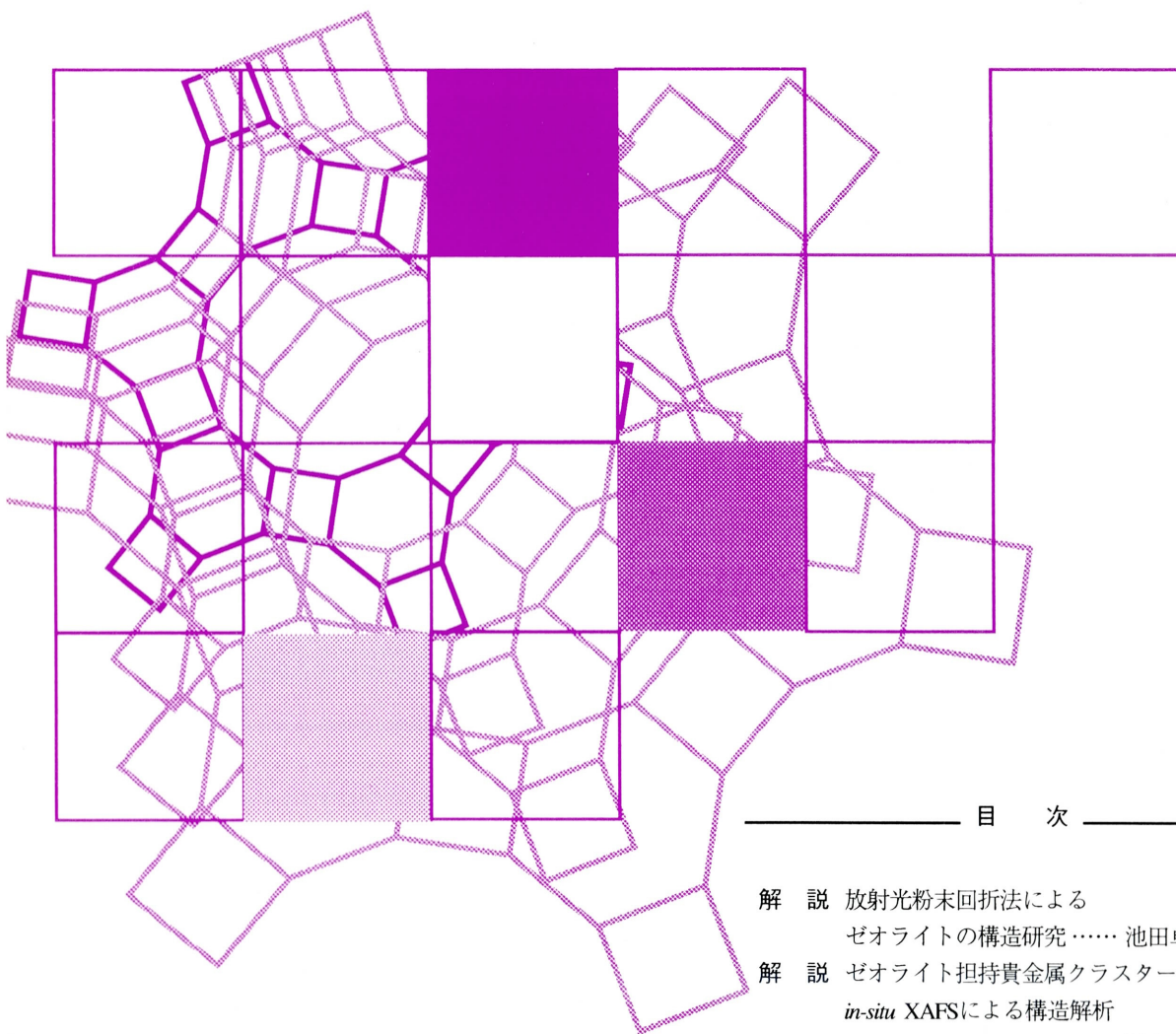


Vol.19  
No.3  
2002

# ゼオライト

## ZEOLITE NEWS LETTERS



---

目 次

---

- 解 説 放射光粉末回折法による  
ゼオライトの構造研究…… 池田卓史 … 85
- 解 説 ゼオライト担持貴金属クラスター触媒の  
*in-situ* XAFSによる構造解析  
…………… 阪東恭子 … 92
- 解 説 ゼオライトに担持した金属クラスターの  
XAFSによる状態解析 …… 奥村 和 … 99
- トピックス ゼオライト単結晶にメソ孔をあける  
…………… 犬丸 啓 … 106

---

レポート (108) タイトルサービス (116)  
お知らせ (118) 法人会員名簿 (131)

---



Barrerite バラー沸石  $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Kuiu Island, Alaska, USA

(提供：東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎)

(説明はp.130)

## 《 解 説 》

## 放射光粉末回折法によるゼオライトの構造研究

池田卓史

産業技術総合研究所 東北センター メンブレン化学研究ラボ

第3世代放射光の出現とともに、急速に進歩している放射光粉末回折法は、様々な物質の構造研究において中心的役割を担っている。実験室系に比べ圧倒的に高い分解能と輝度を有し、微量な粉末試料からでも、短時間に質の高い粉末回折パターンが得られる。放射光実験が普及するにつれ、ゼオライトの構造解析も大きく進化している。多目的パターンフィッティングシステム RIETAN-2000 は、それら高分解能データと組み合わせることでゼオライトの構造解析を高いレベルで行うことができる。新たに加わった Le Bail 解析や MEM-based pattern fitting により、粉末回折データからの未知構造解析や電子密度レベルの構造精密化などゼオライトの構造研究に有益な解析が可能である。最近開発した超高分解能放射光粉末回折装置と RIETAN-2000 との組み合わせによる検証では、単結晶構造解析に匹敵する精度を持った構造精密化がゼオライトでも可能なことがわかった。これらを駆使したゼオライト物質の構造研究について述べる。

## 1. はじめに

ゼオライト物質は、共有結合からなる多種多様の幾何学的な骨格構造を持つことが特徴である。物理的・化学的性質が骨格のポテンシャルやカチオン分布などと深く関連することの多いゼオライトでは、原子レベルでミクロ構造を知ることが重要な基礎情報となる。筆者も、その印象的な構造に魅せられて構造解析を始めた。しかし、あまりの複雑さや解析の難しさから、初めは試行錯誤の連続でついには装置や解析プログラムの開発までのめり込む羽目になった。それだけにゼオライトの構造が解けたときの喜びは大きく、現在でもゼオライトの構造研究に対する関心が色褪せることはない。

ゼオライトの構造解析の敷居の高さは、物質固有の事情によるところが大きい。単位胞が大きく原子数も多いので結晶構造が複雑なことや、合成ゼオライトの多くで単結晶合成が難しい等が最も一般的な問題点である。他にも結晶性があまり高くないことから、ピークがブロードになって解析に耐えられな

いといった問題もある。

そもそも3次元の立体構造である結晶構造を解くためには、単結晶解析のように3次元の回折データを収集することが理想である。それを1次元に畳み込んだ粉末回折データから解析する場合、大なり小なり反射の重なりが避けられず、情報の欠落という致命的問題を常に背負わなくてはならない。ゼオライトを含むマイクロポーラス物質ではそれが顕著になり、少ない情報データから多くの構造パラメータを決定しなければならず困難を極める。

国内のゼオライト研究では、この悲観的な状況はつい5年ほど前までは当たり前であったように思う。しかし、結晶学の分野では1990年代になってから、粉末構造解析は大幅に進歩している。それはパソコンの劇的な性能向上、測定装置の改良などによるところが大きい。最も大きな役割を果たした一つに放射光の普及がある。特性X線に比べ圧倒的に高輝度、高分解能である放射光粉末回折は、データの持つ情報量を飛躍的に増大させる。近年の第3世代放射光施設の出現も相まって、放射光粉末回折の利用は急速に拡大している。ゼオライトの構造研究でも放射光が日常的に用いられるようになった<sup>1-5)</sup>。

放射光データからのゼオライトの構造決定は既に McCusker らの先駆的な研究がある<sup>6,7)</sup>。彼らは Si-O の距離や結合角を拘束条件にして、回折パターンに

〒983-8551 仙台市宮城野区苦竹4-2-1

産業技術総合研究所 東北センター メンブレン化学研究ラボ

e-mail: takuji-ikeda@aist.go.jp

最もよく適合する骨格トポロジーを探索する手法<sup>8)</sup>を編み出し数多くの成果を上げてきた。しかし、彼らの手法は、プログラムの操作が複雑だったこともあり、あまり素人向けではなかった。最近では、直接法や遺伝的アルゴリズム、シミュレーテッドアニーリング法などを使った解析プログラムが粉末回折データ専用開発され、操作も簡単に随分と解析環境は改善している。これら解析手法を放射光粉末回折と併せて用いることで、単結晶解析と同様のレベルで構造決定が可能となってきた。

本稿では、筆者らが最近開発した放射光粉末回折装置で測定したゼオライトのデータを、多目的パターンフィッティングソフトRIETAN-2000<sup>8-10)</sup>を用いて解析した例を示し、ゼオライト化合物の構造決定における放射光利用の優位性がどんなものであるかを述べる。

## 2. 測定および解析技術

国内には放射光粉末回折装置がKEK-PF (つくば) およびSPring-8 (西播磨) に各数台ずつ設置され共用利用されている。筆者らは、物質・材料研究機構がSPring-8に所有する専用ビームラインBL15XUで、一昨秋から新しい粉末回折装置の開発を行った<sup>11)</sup>。この装置は、第3世代放射光で主力であるアンジュレーター挿入光源に最適化した初めて粉末回折装置である。実験室系に比べ桁違いの輝度と指向性を持つことから、回折パターンにおけるピーク分解能と強度を両立させる究極的な光源である。これにSi, Geといった完全結晶をアナライザーとする高分解能光学系を持った大型2軸回折計が組み合わされている。波長 $\lambda=0.6358$  ÅでのNIST SRM Si粉末における(220)反射の半値幅FWHMは $0.0057^\circ$ と極めてシャープな世界最高レベルの角度分解能が得られている。またキャピラリーに封入した数mgのゼオライト試料からでも、その回折強度は最大で $6 \times 10^5$  cpsに達する。この性能は全く未経験の領域で、第3世代放射光によって初めて可能なものである。図1に回折装置の全景を示す。

解析技術では、泉らによって開発されてきたRIETAN-2000<sup>8-10)</sup>を中心に、他のモデル探索ソフトやMEM解析プログラム、結晶モデルの描画ツール等との連携による統合システムを構築し、その応用や検証を行ってきた。粉末構造解析では、観測プロ

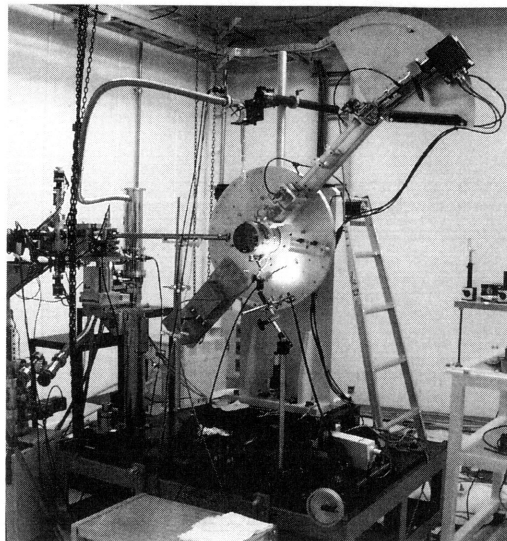


図1 超高分解能放射光粉末X線回折装置 (BL15XU in SPring-8)

ファイルへの計算値の当てはめの度合いが、解析結果を左右する。RIETAN-2000はパターンフィッティングを限界まで高めることに主眼を置き開発されている。ゼオライトの回折パターンの特徴も考慮し、多様なプロファイル関数やあらゆるケースに柔軟な部分プロファイル緩和機能の装備、高い収束安定性がRIETAN-2000の核となっている。

解析の中心となるリートベルト法<sup>12)</sup>では、構造モデルに非線形制約条件を加えることが可能で、解析の初期段階での構造モデルの破綻を最小限に押さえながら安定して精密化ができるのが特徴である。また初期モデルを必要としない解析法として、局所プロファイルフィッティングおよび全回折パターン分解を行うLe Bail解析<sup>13)</sup>が備わっている。これらの解析は半値幅から結晶サイズを求めたり、格子定数を精密化したり、積分強度を抽出したりするとき用いる。Le Bail解析で予めプロファイルパラメータや格子定数を求めておき、リートベルト解析の初期値にするなどの使い方もある。

さらにRIETAN-2000独自の機能として、電子密度レベルの解析が可能なMEM-based pattern fitting (MPF) 法がある<sup>8,9)</sup>。この手法は、最大エントロピー法 (MEM)<sup>14)</sup>のもつ構造予測性を生かし、化学結合や構造モデルでは表現しきれない不規則な原子の配列 (disorder) を扱うときに威力を発揮する。不規



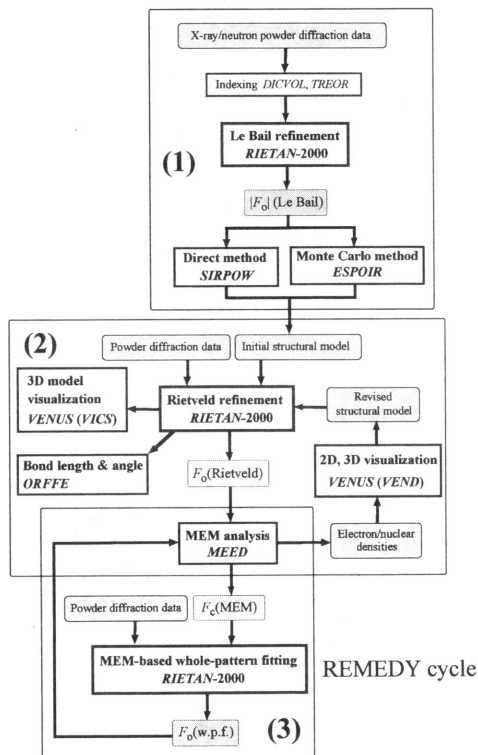


図2 粉末回折データを用いた構造解析における、解析フローチャートおよび、RIETAN-2000と各種プログラムとの連携

則な原子配列には、原子の熱振動による動的な場合と、原子が格子点周りに確率的に分散して分布する静的な場合とがある。リートベルト解析では便宜的に対称性の低い位置に分割することで表現される。ゼオライトでは骨格構造の様子や、骨格中のゲスト物質の分布の解明にMPFが力を発揮する。この統合システム(図2)は初期構造モデル探索(1)、モデル精密化(2)、密度分布レベルの構造精密化とdisorderの解析(3)の三つのパートから構成される。まず(1)について例を示す。

### 3. 未知構造解析

未知構造解析における放射光データの有効性を確かめるために、比較的結晶性の良い合成MOR( $\text{Si}_{48}\text{O}_{96}\text{Na}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ )を未知物質と仮定してテストした例を示す。測定は波長を $\lambda = 1.20001 \text{ \AA}$ に選び、内径1.0 mmのキャピラリーに封入したものをステージに載せ、Debye-Scherrer型透過法により行

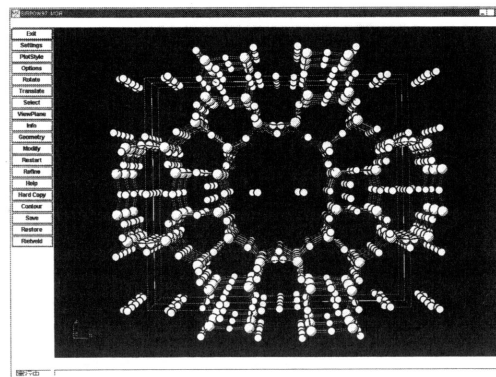


図3 Le-Bail解析(RIETAN-2000)と直接法(EXPO)で得られたMORの骨格構造

った。キャピラリーを用いることの利点は、反応性の高い物質を扱えることや試料が少量でよいこと、キャピラリーを回転させることで、粉末回折データにおいて最も問題となる選択配向を激減させるといった効果があり、現在の放射光実験では主流となっている。得られた回折パターンは各反射の半値幅は $\text{FWHM}(2\theta) = 0.022^\circ \sim 0.133^\circ$ であった。一般にゼオライトの回折パターンでは、放射光を使った場合でも高角側になるにしたがってFWHMが急速に増大する傾向がある。

プログラムTREOR90を用いて低角度側の36本のピーク位置から格子定数の探索と指数付けを行ったところ、 $a = 20.453(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.5083(6) \text{ \AA}$ ,  $c = 18.077(2) \text{ \AA}$ の斜方晶系であることがわかった。このとき一致度を表す指標(Figure of Merit)は $F(36) = 114$ ,  $M(36) = 457$ と非常に高い値を示した。この結果は、 $2\theta$ の測角精度が非常に高いことに起因している。得られた指数から $h + k = 2n$  for  $hkl$ ,  $h, l = 2n$  for  $h0l$ ,  $h + k = 2n$  for  $hk0$ の消滅則が導かれ、これを満たす空間群のうち最も対称性の高いものとして、正解である $Cmcm$ が得られた。次にこの条件下で、RIETAN-2000のLe Bail解析機能を使い、全回折パターン分解を行い各反射の観測積分強度 $I_{\text{obs}}$ を得た。

Le Bail解析後にRIETAN-2000が作成する $h, k, l$ と $I_{\text{obs}}$ のセットは、直ちに直接法解析プログラムEXPO(SIRPOW)<sup>15)</sup>で読み込むことができる。簡単な操作により骨格構造モデルが得られた(図3)。EXPOにもLe Bail解析機能が付属するが、フィッ

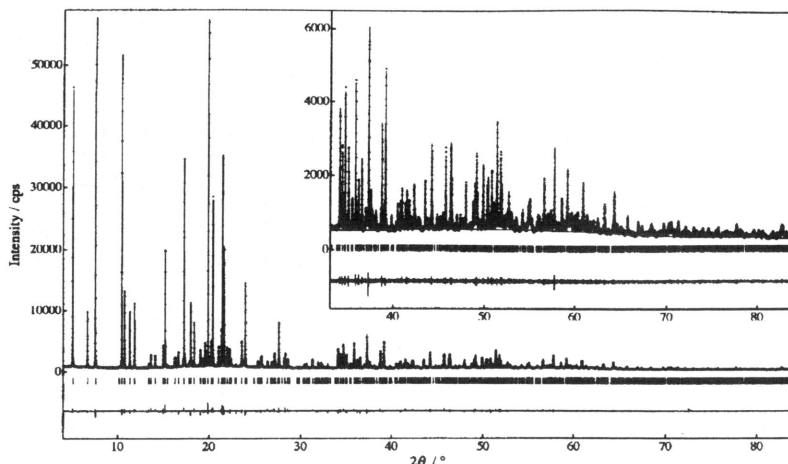


図4 放射光で測定したMORのデータをリートベルト解析した結果

トのレベルは格段にRIETANの方が高いため、効率的に真の解を得やすい。図3にはカチオンや吸着水と思われるサイトも示されている。EXPOで得た構造モデルをもとにリートベルト解析を行った結果を図4に示す。解析の程度を示す $R$ 因子は、 $R_{wp} = 5.99\%$ ,  $R_B = 4.39\%$ ,  $R_F = 3.75\%$ と十分に低い値に収束しフィットの程度も良い。最終的に構造モデルは、文献に示されるものと良く一致した。

実験室でも同様に解析が成功することは希と思われがちだが、丁寧な回折データの測定を行い、他の測定手段の助けを借りることで、構造モデルを見出すことができる。話は少しそれるが、最近筆者らは層状珪酸塩 $\beta$ -HLS ( $[(CH_3)_4N]_2Na_2[Si_{10}O_{20}(OH)_4] \cdot 5.53H_2O$ , 空間群:  $Amm2$ ) について、特性X線データからその構造を明らかにした<sup>16)</sup>。その際骨格トポロジーの決定には、 $^{29}Si$ -MAS NMRを使ってSi原子周りの配位について定量解析を行い、骨格トポロジーの探索に活用した。X線回折から得られた骨格構造は、SODケージを半分に割った碗状のトポロジーを持つことがわかった(図5)。構造モデルから計算される配位数の異なるSi原子の存在比は、 $Q^3/Q^4 = 4$ となりNMRの結果と一致した。

未知構造解析が成功するか否かは、第1段階である格子定数と空間群の決定にかかっている。光学収差の少ない放射光データは、これらの決定に大きな効果をもたらす。またNMRに限らず、様々な測定手段を活用することが好ましい。信頼できる手がかりをたくさん集めることが、構造解明の一番の近道

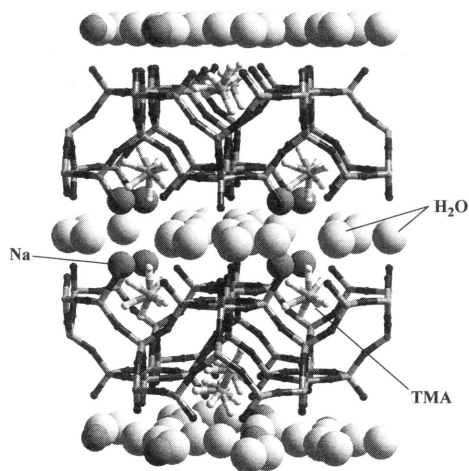


図5 未知構造解析で決定された層状珪酸塩 $\beta$ -HLSの結晶構造モデル

である。

#### 4. リートベルト法による構造精密化

現在、リートベルト法は粉末回折法において最も中心的な解析法であり、目的がどのような場合であっても、最終的にはリートベルト法による精密化が不可欠である。放射光データを用いた高分解能データでは、極めて複雑な構造モデルでも高精度なリートベルト解析が行える。次にゼオライトで最も構造パラメータの多い部類であるMFI ( $Si_{96}O_{192}$ ,  $P2_1/c$ )の解析例を示す。

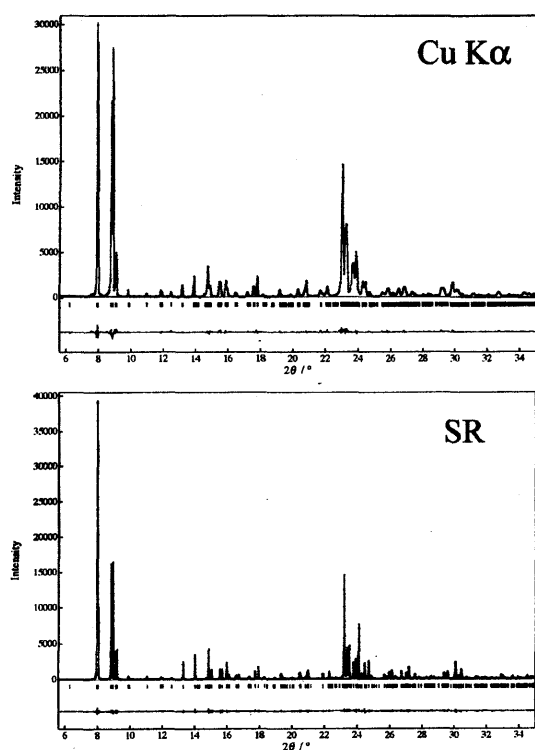


図6 特性X線と放射光を用いたときのZSM-5の粉末回折パターンと比較 ( $\lambda \approx 1.54 \text{ \AA}$ )

測定は実験室データ (CuK $\alpha$ ) との比較のため波長を $\lambda = 1.54960 \text{ \AA}$ に選び、光学系は長さ690 mmの2 $\theta$ アームにソーラスリットと二つの受光スリットからなるシンプル構成とした。図6に長尺ソーラスリット併用した特性X線データとBL15XUで測定した回折パターンを示す。一般に反射の重なりが少ない低角度領域でもピーク分離能の歴然な差が見て取れる。測定領域全体においてピーク半値幅はFWHM =  $0.038^\circ \sim 0.067^\circ$ とシンプルな光学系にもかかわらず2 $\theta$ 依存性の少ない高分解能データが得られた。アンジュレーター光源の指向性の高さが大きく貢献している。

解析では、単位胞に含まれる72ある独立サイトが一般等価位置にあるため、原子変位の精密化も含め構造パラメータ数が288にも及ぶが、なんら制約条件を施すことなく一挙に精密化できた。格子定数は $a = 19.89223(12) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.11940(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.37724(8) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.5961(13)^\circ$ と特性X線データにくらべ1桁高い精度で求めた。紙面の関係で掲

載できないが、構造パラメータの標準偏差も1桁高い精度で得られている。ゼオライトの構造精密化としては、最も精密な解析結果の一つであろう。

精密化された構造モデルは、3次元立体構造だけでなく定量的 (つまり組成的) にも妥当でなければならない。リートベルト解析では、単位胞あたりの構造組成式は各サイトの占有率と多重度から見積もられる。占有率の精密化には、それに関する情報を含む低角度の反射の測定精度とフィットの度合いが鍵を握る。実験室系では、非対称プロファイルや測定誤差の影響を受け、見積もった積分強度の信頼度が低く適切な解が得られないことが多い。また一般に占有率の精密化は熱振動との相関が強く、X線では結合電子の寄与も回折強度に含まれるため、同時に精密化することは大変危険である。

放射光を用いれば反射の重なりが大幅に改善され実質的な情報量が増し、強度の信頼性も高まる。結果、占有率も含めた全ての構造パラメータの精度向上に繋がる。ゼオライトの場合、細孔内に取り込まれた原子・分子の分布量を見積もるときに占有率の精密化が必要となる。より高度な用法として、Si-O間の原子間距離からbond valence sum<sup>17)</sup>により各Siサイトの価数を見積もり、占有率や温度因子との相関を調べることで、骨格中の僅かな格子欠陥サイトを特定することも可能ではないかと考えられる。

その他に温度変化に伴う格子定数や構造モデルの変化を調べるときも、やはり放射光データで解析の方が微細な変化まで捕らえることができる。

## 5. MPF法による電子密度分布

MPF法<sup>10)</sup>は、MEMにより計算された密度分布をフーリエ変換することで得られる構造因子 $F_c$  (MEM) に基づいて、全回折パターンフィッティング (w.p.f) を行うものである。X線では散乱体である電子の3次元密度分布が得られる。MPFでは、MEMプログラムMEED<sup>16)</sup>とRIETAN-2000の間で構造因子 $F_c$  (MEM) と $F_o$  (w.p.f) を交互に受け渡ししながら、 $R$ 因子が収束するまで繰り返し解析を行う (図2(3))。従って実質的に電子密度レベルでの構造精密化を行っていることに等しい。さらにMPFは無味乾燥とした従来のモデル表現に比べ、圧倒的にリアルに構造モデルを視覚化できるのが特徴である。骨格が形成する細孔や窓の有効サイズが、視覚化さ

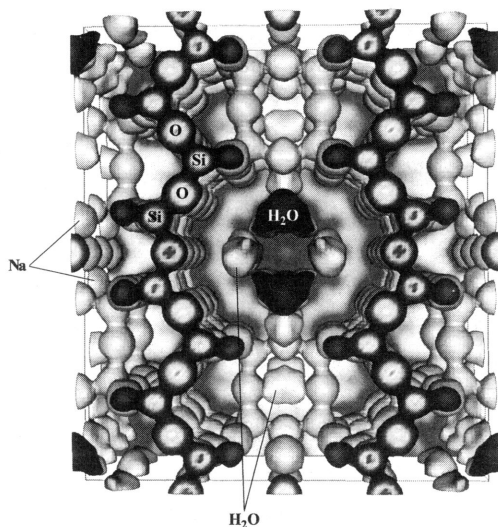


図7 MPF解析で得られたMORの電子密度分布の3次元イメージ（電子密度の等高面は $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ）

れた電子密度分布により評価できるなど、構造と化学的性質の関係を理解する助けになる。

例として3節で述べたMORについて、 $c$ 軸方向から見た3次元電子密度イメージを図7に示す（電子密度の等高面は $0.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ）。ピクセル分解能はユニットセルあたり $128 \times 128 \times 64$ にしてMEM解析を行い、可視化にはR. A. Dilanianらによって開発中のプログラムVENUS<sup>18)</sup>を用いた。図の中心には、ストレートチャンネルの中に $\text{H}_2\text{O}$ の分布がはっきりと映っている。それらの分布が、サイトによっては異方的に大きく広がっている様子も捕らえられている。このMPF解析により、リートベルト解析には含まなかった占有率の低い二つの $\text{H}_2\text{O}$ サイトが新たに見つかった。

MPF解析後の、 $R$ 因子は $R_{\text{wp}} = 5.73\%$ 、 $R_{\text{B}} = 1.92\%$ 、 $R_{\text{F}} = 1.68\%$ とリートベルト解析結果に比べ低減した。この $R_{\text{B}}$ 、 $R_{\text{F}}$ の著しい改善は、REMEDYサイクルを繰り返すことで、重なった反射の積分強度が適切に再分配されることを意味している。これは、構造モデルの細部がMEMの推定により再現されたことに他ならない。RIETAN-2000におけるMPF法は測定データの持つ構造情報を余すことなく引き出してくれる。逆に言えば、データの質が結果を大きく左右する。信頼性の低いデータでMPF解析を行うと、像が歪んだりノイズが出たりする。誤

差の少ない積分強度を得るためにも放射光を用いるメリットは大きい。

MPF法の開発を通して、最近つくづく視覚化の重要性を再認識させられている。せっかく解析精度が向上しても、結晶構造の可視化が貧弱だとその研究の魅力が半減してしまう。VENUSは電子密度だけでなく、結晶学的に厳密な構造モデルの作成ができる。OpenGLハードウェアを備えたPCで見る電子密度分布の高速3Dグラフィックはまさに圧巻である。

## 6. まとめ

放射光を用いたゼオライト化合物の構造解析の実際を掻い摘んで述べた。ここで挙げた例以外にも、時間分割測定や特殊環境下での実験など、利用価値はたくさんある。それらは構造以外の新たな物理量を付加することになるので、組み合わせによって新しい研究テーマが開けてくる。マイクロポーラスの構造研究でも、いま最も盛んなのが未知構造解析で年々報告数も増えている。測定・解析の技術的な問題は、ほぼ解決しているといってよい。実験室で解けなかった構造も、放射光を用いれば解明できる可能性が十分にある。謎解きの好きな方は一度チャレンジしてみたいかがだろうか。現在RIETAN-2000およびVENUSは泉氏のwebで公開されている。VENUSは市販ソフトを凌ぐ結晶模型作成のための様々な機能を含んでいるので、是非試してみることをお勧めする。

## 謝 辞

筆者の粉末回折法によるゼオライトの構造研究は、多くの方々のご協力のもとに成り立っている。ここで述べた研究については、物質・材料研究機構の泉富士夫氏、同機構はりまオフィスの福島 整氏ほかスタッフ一同、産業技術総合研究所の小平哲也氏、清住嘉道氏、水上富士夫氏、アマシヤム・ファルマシアバイオテックの秋山義勝氏、北陸先端大の佐野庸治氏らとの共同研究によるものである。ここに記して、心より謝意を表する。

## 文 献

- 1) R. W. Broach, N. K. McGuire, C. C. Chao, and R. M. Kirchner, *J. Phys. Chem. Solids.*, **56**, 1363 (1995).



- 2) J. E. Readman, I. Gameson, J. A. Hriljac, P. P. Edwards, and P. A. Anderson, *Chem. Commun.*, 595 (2000).
- 3) R. Goyal, A. N. Fitch, and H. Jovic, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2878 (2000).
- 4) J. de Oñate Martinez, L. B. McCusker, and C. Baerlocher, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **34**, 99 (2000).
- 5) Y. Lee, S. J. Kim, M. A. A. Schoonen, and J. B. Parise, *Chem. Mater.*, **12**, 1597 (2000).
- 6) L. B. McCusker, *J. Appl. Cryst.*, **21**, 305 (1988).
- 7) L. B. McCusker, C. Baerlocher, E. Jahn, and M. Bülow, *Zeolites*, **11**, 308 (1991).
- 8) C. Baerlocher, A. Hepp, and W. M. Meier, *DSL-76*, "a program for the simulation of crystal structures by geometric refinements". Institute fuer Kristallographie, ETH, Zurich (1976).
- 9) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324**, 198 (2000).
- 10) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, and T. Ida, "Powder Diffraction," ed. by S. P. Sen Gupta, Allied Publ., New Delhi p.24 (1998).
- 11) F. Izumi, S. Kumazawa, T. Ikeda, W. -Z. Hu, A. Yamamoto, and K. Oikawa, *Mater. Sci. Forum*, **371-381**, 59 (2001).
- 12) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 65 (1969).
- 13) A. Le Bail, H. Duroy, and J. L. Fourquet, *Mater. Res. Bull.*, **23**, 447 (1988).
- 14) M. Sakata and M. Sato, *Acta Crystallogr.*, **A46**, 263 (1990).
- 15) A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Militant, G. Polidori, and R. J. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.*, **32**, 339 (1999).
- 16) T. Ikeda, Y. Akiyama, F. Izumi, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and T. Kodaira, *Chem. Mater.*, **13**, 1286 (2001).
- 17) N. E. Brese and M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr.*, **B47**, 191 (1991).
- 18) R. A. Dilanian and F. Izumi, unpublished work.

---

## Structural Study of Zeolites using Synchrotron Powder Diffraction

Takuji Ikeda

Laboratory for Membrane Chemistry, AIST Tohoku,

Recently, the synchrotron X-ray powder diffraction method is widely used for understanding physical and chemical properties related with their crystal structures. It has many advantages e.g. a wide range of photon energy, high-energy resolution, and high-brilliance. We have been developed the ultra high-resolution powder diffractometer in Spring-8 and a multi-purpose pattern-fitting system RIETAN-2000. They are suited for crystal structure analysis with complicated atomic arrangements such as zeolite compounds. A various powder pattern analysis, e.g. individual profile fitting, Le Bail method, Rietveld refinement, and MEM-based pattern fitting (MPF) combined the maximum entropy method can be used in RIETAN-2000, which is adopted for ab-initio structure determination, electron density distribution analysis, and disordered structure analyses. Combination of the synchrotron powder diffraction and these analyses gives us detailed structural information in atomic level with highly precision. In zeolite, the MPF analysis is the most powerful tool for visualizing framework structures from covalence bonding. Here, the latest structure analysis of zeolite materials using the synchrotron X-ray powder diffraction method is reviewed.

Keywords: synchrotron radiation, powder diffraction, rietveld method, MEM, zeolite

## 《 解 説 》

ゼオライト担持貴金属クラスター触媒の  
*in-situ* XAFSによる構造解析

阪東恭子

産業技術総合研究所

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) は、ゼオライト細孔内に担持された金属クラスター等微粒子の解析に適した手法である。また、このような微粒子は非常に反応性に富んでいるため、反応雰囲気の少しの変化でも構造を変えてしまう可能性がある。したがって、ある反応中における活性な金属クラスターの構造を正確に捉えるためには、*in-situ* で測定することが不可欠である。本稿では、*in-situ* XAFS を利用したゼオライト担持触媒の解析例として、① Rh イオン交換 Y 型ゼオライト (RhY)、② USY 担持 Pd-Pt バイメタリック触媒 (Pd-Pt/USY) の研究例を紹介する。RhY 触媒中の Rh 粒子は非常に反応性の高い粒子で反応雰囲気の変化で容易に構造を変えてしまうので、まさに *in-situ* 測定が不可欠な触媒の 1 例である。Pd-Pt/USY は、活性サイト形成前後の構造変化の観察から活性サイト構造に関する情報を得た例であり、構造の微細な変化を追う事が出来るという *in-situ* 測定のもう一つの特徴を利用した例となっている。

## 1. はじめに

酸化物担体上に担持されたクラスターサイズの金属活性種は反応雰囲気によってその構造を大きく変化させる<sup>1,2)</sup>。アルミナやシリカといったアモルファス担体を用いた場合、これらの活性クラスター構造は反応の進行とともにアグリゲーションを起こし壊れてしまうと共に、失活してしまうことが多い。これに対して、ゼオライト等の均一な細孔構造を利用し、その中にクラスター構造を構築することで細孔サイズのクラスターを比較的安定に触媒上に導入することが可能になる<sup>3)</sup>。更にこれらのクラスターサイズの活性サイトは担体のゼオライトの細孔構造、酸点等と協奏的に作用し非常に特異な高い活性を示す。このゼオライト担持金属触媒の特異な活性を解き明かすには、担体の物理的・化学的特性を明らかにすると共に、担持された金属サイトがゼオライト構造の中のどのような場所でどのような構造をとり反応に作用しているのかを正確に捉えることが不可欠である。

ところが、ゼオライト細孔内に入るようなサイズの金属クラスターを構成する粒子では、1 クラスターを構成する半数以上の原子がクラスターの表面に存在することになる。例えば、Y 型ゼオライトスーパーケージにちょうど入る Rh クラスターを考えてみると、55 原子程度からなる球形粒子が想定されるが、この粒子に含まれる 55 原子のうち約 76 % に当たる 42 原子がクラスター表面を構成している。反応条件下ではこれらの原子は反応物と直接相互作用を持ち、場合によっては構造を変化させてしまう。したがって、ゼオライト担持金属触媒の触媒作用を正確に理解するためには、反応条件下で活性な金属サイトの構造がどうなっているのかを捉えることが必要である。

本稿では、*in-situ* XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) を用いてゼオライト中の金属サイトの構造解析を行った結果と現状について報告する。XAFS 解析は、X 線吸収端の前後にあらわれる微細構造から、X 線吸収原子周りの構造 (原子間距離・配位数等) に関する情報を得る解析法であるが、吸収原子周りの数 Å 程度の均一性があれば解析可能で、X 線回折の様な長周期的構造を解析上必要としないので触媒表面上の金属クラスター等の解析には最適な手法である。更に、金属原子の X 線吸収端エネルギー

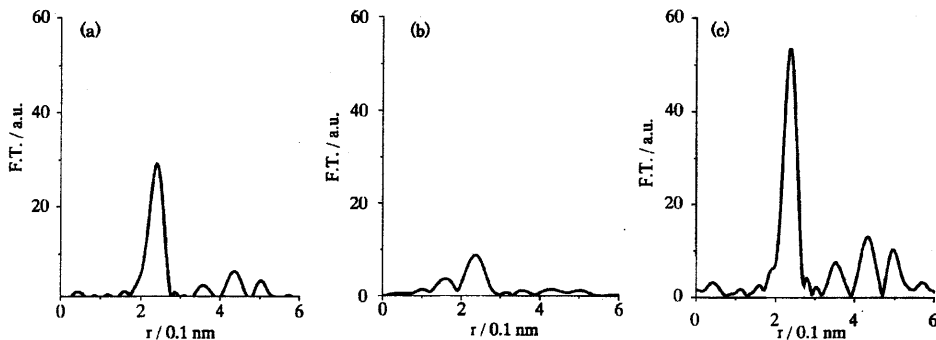


図1 5 wt% Rh イオン交換Y-型ゼオライト (RhY) について測定したRh K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ , "k"は光電子の波数, " $\chi$ "は規格化されたEXAFS振動)のフーリエ変換。(a) 723 Kで還元処理したもの。(b) 反応 (523 K, 全圧3 MPa, 反応ガス組成25 %  $\text{CO}_2$  + 75 %  $\text{H}_2$ ) をクエンチしたもの。(c) 反応後723 Kで還元処理したもの<sup>6)</sup>。

が $>8$  keVの領域にある場合は軽元素等からなる反応物によるX線の吸収は小さく、高压等の反応条件下でも測定は原理的に可能である<sup>4)</sup>。

*in-situ* で観察する利点は、反応条件下の真の姿が観察できるということのほかに、同じサンプルを継続的に測定することで、サンプルの厚みやロットによる誤差を抑え、微細に変化する部分の情報を抽出することが出来るという点にある。金属クラスターの構造をXAFSの1スペクトルよりモデルを立て、フィッティングして決定することも不可能ではないが、複数のモデルの候補の中から、一つのモデルを選び出すのは困難な場合もある。ところが、その金属クラスターの生成過程や生成後の反応による構造変化の過程を追うことで、変化する部分・変化しやすい部分を特定することにより、構造に関する知見を得ることも出来るのである。

このような*in-situ* XAFSの特徴を利用して、著書の属するグループで行ってきた研究例を以下に二つ紹介する。

## 2. Rh イオン交換Y型ゼオライト触媒

Rh イオン交換Y型ゼオライト触媒 (RhY) は $\text{CO}_2$  接触水素化反応に非常に高い活性を示し、シリカ担体上にRhを含浸担持し調製した触媒に比べて40倍高い活性を示し、メタンを生成する<sup>5)</sup>。なぜこのように高い活性を示すのか、その機構を解明するため、反応条件下における金属活性サイトの構造の決定を試みた。まず、Rhをイオン交換によって担持した触媒は焼成処理後水素中で723 Kで処理しRh金属粒子を

形成させることにより活性化する。その状態での金属の構造を水素吸着・XAFS・TEM等を用いて調べた<sup>6)</sup>。図1(a)に還元後の触媒について測定したRh K-edge EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) のフーリエ変換を示す。0.24 nmに現れているのは、Rh-Rhの散乱によるピークで、これをカーブフィットすると配位数7.6となり、約1.3 nmの大きさの粒子を形成しているものと推定された。その後 $\text{CO}_2$ と $\text{H}_2$ を $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 1/3$ の比で混合したの混合ガス流通下523 Kで反応を行った。反応時間の進行と共に活性は低下して行くが、反応終了後 $\text{H}_2$ 中で処理することによりほぼ活性が回復したことから (図2)、反応終了後の触媒をリアクターより取り出して再還元すれば反応中の金属の状態と同等の物が得られると考え、再び水素吸着・XAFS・TEM等で調べてみた。図1(c)に反応後の触媒を還元した後測定したRh K-edge EXAFSのフーリエ変換を示す。0.24 nmに現れているRh-Rhの散乱によるピークをカーブフィットすると配位数10.3となり、約3 nmの大きさの粒子を形成しているものと推定された。この段階で、活性な粒子はサイズが3 nmであると考えられたのであるが、だとすると、細孔のスーパーケージに入ることが出来ない。外表面にRh粒子が存在して反応しているとすると、シリカ担体の触媒と活性に大きな差が出る理由が説明できなくなってしまう。やはり、反応中の粒子の構造は3 nmの粒子ではないのではないかと考え、今度は、反応を途中でクエンチし、サンプルを空気にさらすことなく、EXAFSセルに詰め替えEXAFS測定を行った。図1(b)にその結果得られた

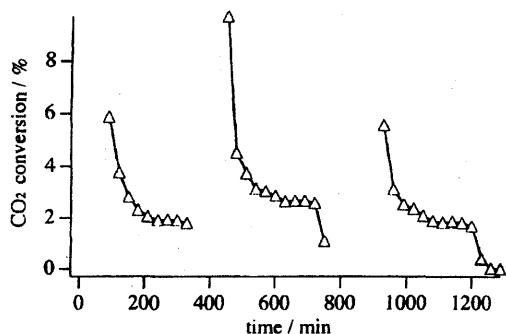


図2 RhY触媒によるCO<sub>2</sub>接触水素化反応の結果。反応条件は反応温度523 K、全圧3 MPa、反応ガス組成25 % CO<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>で3回反応を繰り返した。曲線の途切れている部分は、723 Kで触媒を再還元活性化している過程に相当する<sup>5)</sup>。

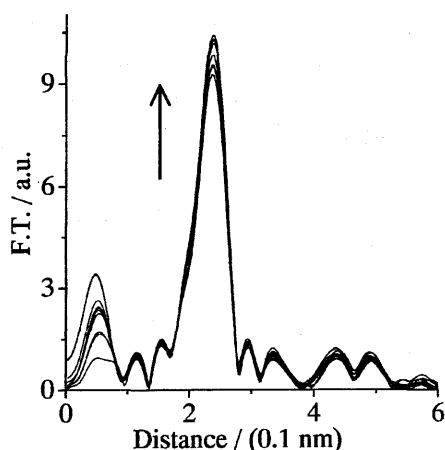


図3 CO<sub>2</sub>接触水素化反応中におけるRhYのRh K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換。反応条件は反応温度523 K、全圧3 MPa、反応ガス組成25 % CO<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>で7分ごとにEXAFS測定を行った<sup>8)</sup>。

Rh K-edge EXAFSのフーリエ変換を示す。Rh-Rhに帰属される0.24 nmのピークのほかに、0.16 nmにRh-Oに帰属されるピークが観測された。この結果から、反応条件下でのRhは約1 nmの粒子と原子状分散状態のRhの混合状態でやはりゼオライト細孔内で反応しているものと推定された。しかしながら、以上3種類の結果はいずれも反応条件下そのもので触媒を観察しているわけではなく、真の活性サイトを見ていない可能性がある。そこで、実際の反応条件下（全圧3 MPa、

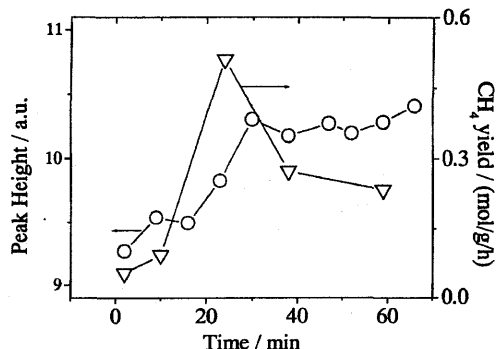


図4 CO<sub>2</sub>接触水素化反応中におけるRhYのRh K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換のRh-Rhピーク強度の変化とCO<sub>2</sub>接触水素化反応活性 (CH<sub>4</sub>生成量)の経時変化<sup>8)</sup>。

反応温度523 K、反応ガス組成25 % CO<sub>2</sub> + 75 % H<sub>2</sub>、流量100 ml/min)でのXAFS測定を試みた<sup>7)</sup>。結果は図3に示すとおりで<sup>8)</sup>、カーブフィット解析によりRh-Rhの配位数を求めると、7.3となり、反応前還元後の状態とほぼ同じ状態であることが分かった。すなわち、反応条件下では、Rh粒子は約1.3 nm程度の粒子を形成し細孔内にいて反応しているものと結論された<sup>7)</sup>。さらに、図3のメインピークに注目してみると反応時間の経過と共に強度が変化していくことが分かる。ピーク強度の変化を反応活性と共にプロットしてみると図4<sup>7)</sup>のように、反応後約20分の時点で活性が最大となるのに対応したピーク強度の増大も観測され、反応の進行と共にRh粒子の形態も変化していることが示唆された。反応進行中の形態の変化についての詳細は検討中であるが、結局、反応中Rh粒子は1.3 nm程度の粒子サイズでゼオライト細孔内に存在し反応していることがわかった。リアクター内で反応→還元→反応を繰り返しても、活性が再現されることから、大気に暴露することがなければこの1.3 nmの粒子構造は保持される物と考えられるが、リアクターから取り出して還元すると全く違う構造（図1(c) 3 nmの粒子）になってしまうことから、反応後の触媒を大気中にさらすことで、Rh粒子に不可逆的な構造変化が起きてしまうことが推定される。反応を途中でクエンチして測定した触媒では原子状分散したRh種によるRh-Oの寄与がEXAFSのフーリエ変換に現れていたが（図1(b)）、これは、RhYが非常にair sensitiveでリアクターからEXAFSセルに触媒を移動する際に使用し



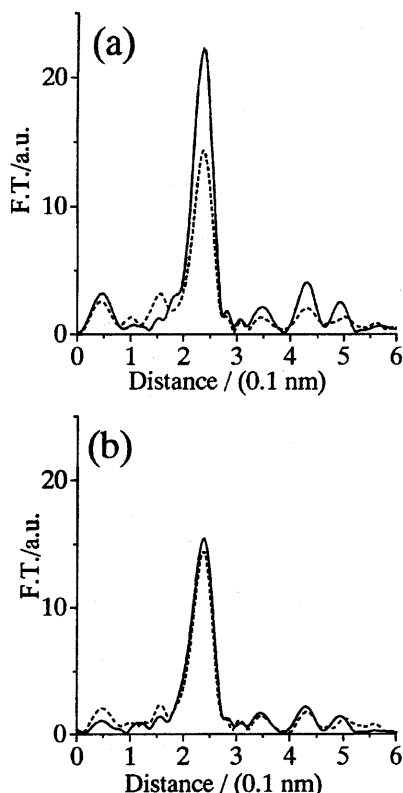


図5 CO<sub>2</sub>接触水素化反応直後および空気導入下における (a) RhY と (b) Li/RhY のRh K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ ) のフーリエ変換。CO<sub>2</sub>接触水素化反応終了後室温まで冷却しArに置換して測定 (実線) したのち乾燥空気を導入3分で測定 (破線) <sup>9)</sup>。

たグローブボックス内の微量の残留酸素と反応してしまったものと考えられる。実際*in-situ* XAFSセル<sup>7)</sup>を用いて反応後室温で乾燥空気を導入しながらEXAFSの測定しそのフーリエ変換を見ると(図5(a))<sup>9)</sup> 瞬時にRh-Rhピークの減少とRh-Oピークの生成が見られる。このように、RhY上のRhは非常に反応性が高くガス雰囲気中に敏感に反応し構造が変化してしまう。このような活性サイトは*in-situ* 測定を用いて構造変化を正確に捉えなくてはならない。

RhY触媒に含浸法でLiを添加した触媒は (Li/RhY)、CO<sub>2</sub>接触水素化反応の選択性がRhYと全く異なり、COがメインとなる。しかも、Li/RhY上のRh粒子はRhYより小さな0.8 nmの粒子であるにもかかわらず、ガス雰囲気の変化に鈍感で、反応前還元後、反応後還元後、反応クエンチ、反応条件下等の条件下で測

定しても、粒子の構造はいずれも変わらず0.8 nmの粒子であると推定されている<sup>9)</sup>。さらに、空気を導入してもその構造はほとんど変化はなく(図5(b))、添加Liの活性金属粒子の構造安定化への大きな効果が示された<sup>9)</sup>。このように、クラスターサイズの粒子が反応性に富むか否かはケースバイケースで予測することは困難であるから、実際に*in-situ*で観測し検討して行くことが望ましい。

### 3. USY担持Pd-Ptバイメタリック触媒

軽油に含まれる芳香族成分は、自動車のエンジンで燃焼されると、有毒なSPM (Suspended Particulate Materials) に転換されてしまうので、超深度脱芳香族反応 (HDA) 用高性能触媒の開発は急務である。我々のグループでは既に、USYゼオライトを担体として、Pd-Ptを含浸担持した触媒が高活性を示すことを見出している<sup>10)</sup>。軽油のHDA反応で最も問題となるのは、反応油中に含まれる硫黄による被毒で触媒が劣化失活してしまうことである。PdもPtも単独では硫黄被毒に弱いのが、合金化して用いると、耐硫黄性が改善する。このPd-Pt合金の触媒活性発現の機構を解明するためには、Pd-Pt合金粒子の構造を明らかにすることが不可欠である。そこで、我々のグループでは、還元雰囲気下でPd-Pt粒子が生成していく過程および、硫化水素雰囲気下でのPd-Pt粒子の構造変化の過程を*in-situ* XAFSにより観察した。

触媒はUSYにPd, Ptの前駆体溶液を含浸させることにより調製し、Pd, Ptの含浸後焼成した物をディスク成形し、*in-situ* XAFS cellにセットし測定した。金属担持量は1.2 wt%で金属成分の組成はPd/Pt=4 (原子比) である。図6に還元過程で測定されたPd K-edge EXAFS フーリエ変換を示す<sup>11)</sup>。焼成直後の触媒には0.18 nm付近にピークが見られるが、これは、Pd-OおよびPd-Clの寄与による物と考えられる。Clは金属前駆体に含まれていたもので、これが、焼成後も触媒上に残留している物と推定される。室温で水素を導入すると、この0.18 nmピークが減少し、それに対応して0.27 nmにPd-Pdに帰属されるピークが現れてくる。さらに水素中で温度を上げると、このPd-Pdのピークは強くなる。Pd-O, Clのピークは423 Kでほとんど消え、Pd-Pdのピークのみが残ってくる。573 Kで測定したスペクトルをカーブフィットしてみると、Pd-Pdの配位数 (CN) が6.7, Pd-Ptの配位数

が0.6となり、PdはおもにPd原子からなる粒子を形成していることが示唆される。Pt L<sub>III</sub>-edge (図7) を見てみると、焼成後の触媒では、Pd K-edgeと同様 Pt-OまたはPt-Clによるピークが0.18 nmにみられるが、水素を導入し加熱処理してゆくと共に、Pt-O, Clの寄与は小さくなり、代わって、0.2~0.3 nmに新たなピークが現れてくる。これは、Pt-Pd, Pt-Ptの散乱によるものと考えられ、実際373 Kと573 Kで得られたスペクトルを解析してみると、CN (Pt-Pt) が2.5 (373 K) → 2.1 (573 K), CN (Pt-Pd) が1.6 (373 K) → 4.2 (573 K) となる。Pt-Ptの配位数が低温からほとんど変化せず、Pt-Pdの配位数だけ増える。Pd K-edgeの結果と合わせて考えると、図8のように、還元開始初期にPdとPtはそれぞれ単成分で微粒子を形成し、還元温度の上昇とともに、それぞれの粒子

が混ざり合うように混合して行く物と推定される。metal-metalの平均配位数は7.1となり、この値から単純に金属粒子サイズを推定すると、1.3 nm程になり、スーパーケージに入りうるサイズになる。

さらに、還元後希釈硫化水素雰囲気下553 Kで反応させると、Pd側は図9に示すように0.27 nmのPd-Pdのピークは緩やかに減少し、それとともに、0.20 nmにPd-Sによるピークが新たに現れてくる。Pt L<sub>III</sub>-edge側は、H<sub>2</sub>S導入と同時にPt-Sのピークが始め、Pt-Pd, Ptのピークは速やかに減少して行く。260 min後のスペクトルをカーブフィットすると、CN (Pd-Pd) = 3.4, CN (Pd-S) = 1.6, CN (Pt-Pd) = 1.7, CN (Pt-S) = 7.4となる。すなわち、Ptの方がPdより硫化を受けやすいことが分かる。還元過程における粒子生成プロセスとあわせ考えると、図8に示すように、

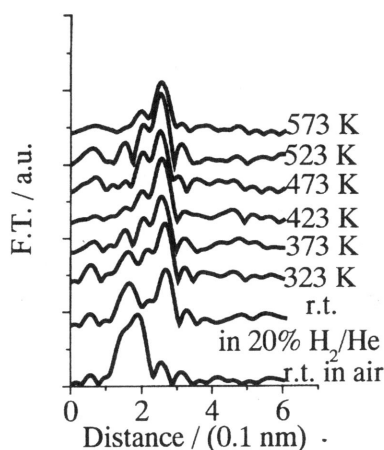


図6 Pd-Pt/USYの還元過程におけるPd K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換の変化。但し、一番下のスペクトルは還元前の触媒について測定したもの。還元は不活性ガス希釈20 % H<sub>2</sub>を120 ml/minで流通させ573 Kまで昇温することにより行った<sup>11)</sup>。

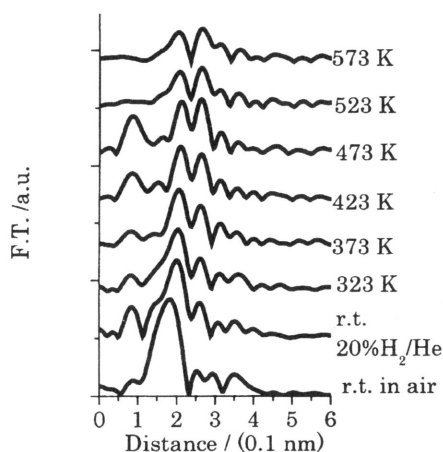


図7 Pd-Pt/USYの還元過程におけるPt L<sub>III</sub>-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換の変化。但し、一番下のスペクトルは還元前の触媒について測定したもの。還元は不活性ガス希釈20 % H<sub>2</sub>を120 ml/minで流通させ573 Kまで昇温することにより行った<sup>11)</sup>。

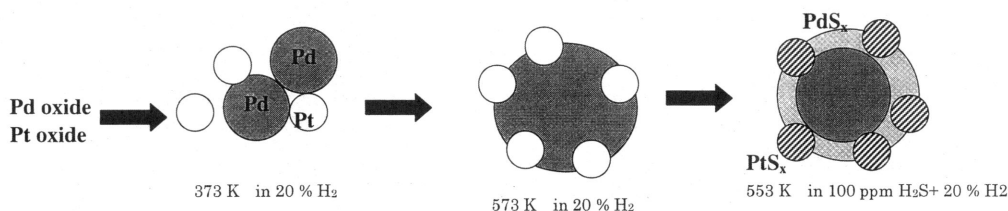


図8 Pd-Pt粒子の還元過程および硫化過程における構造変化<sup>15)</sup>。

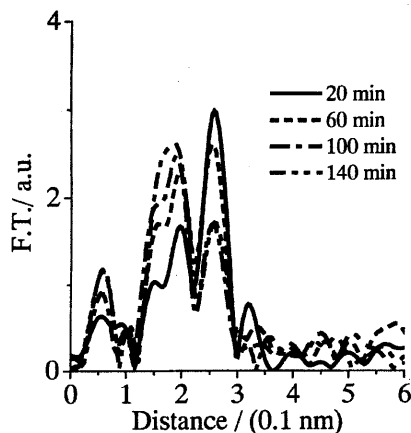


図9 Pd-Pt/USYの硫化過程におけるPd K-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換の変化。硫化は不活性ガスにより希釈した100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  + 20 %  $\text{H}_2$ を反応温度553 K, 流量120 ml/minでフローさせることにより行った<sup>15)</sup>。

還元時Ptは微粒状でPdの粒子の外表面に埋め込まれるような構造で存在し、硫化雰囲気下にさらすと、より硫黄成分のアクセスしやすいポジションにいるPtがより硫化を受けやすく、硫化物状の状態でPd粒子の外表面に存在している物と考えている。そして、この外表面に存在するPtが反応に深くかかわっているものと推定している。また、本稿では示さなかったが、Pd-Pt/USY触媒はシリカやアルミナを担体とする触媒に比べ、非常に高い活性を示し、*in-situ* XAFSによって得られているPd-Pt粒子の構造変化の仕方もこれらの触媒の間では異なっていた。担体の効果も含めPd-Pt/USYにおける活性発現機構の詳細の解明については、まだこれからの検討課題であるが、*in-situ* XAFSを用いることにより得られた知見は今後おいに役立つ物と期待している。

Pd-Pt合金の系では、すでに多くの報告がなされ、とくにコロイドの系では、Pt粒子の周りをPdが覆うというcore-shell model<sup>12)</sup>、PdとPtのクラスターが混ざり合っているcluster-in-cluster model等が提案されている<sup>13)</sup>。Pd-Pt/USYの系でも573 K還元状態で測定されたスペクトルを詳細に解析してモデルを提案することも不可能ではないかもしれない。しかしながら、含浸触媒には一般に不均一性が伴い統一的なモデルを構築することが難しい。さらに、573 K還元状態の1スペクトルのみからではおそらく複数のモデ

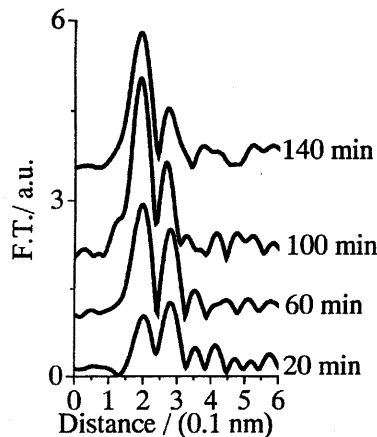


図10 Pd-Pt/USYの硫化過程におけるPt L<sub>III</sub>-edge EXAFS ( $k^3\chi(k)$ )のフーリエ変換の変化。硫化は不活性ガスにより希釈した100 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  + 20 %  $\text{H}_2$ を反応温度553 K, 流量120 ml/minでフローさせることにより行った<sup>15)</sup>。

ルの可能性が提案できてしまい、それを一つに絞ることは難しい。ところが、粒子の生成過程、生成後の反応中における構造変化を追うことによって、変化する部分の情報から全体の構造をある程度推定することが可能となってくる。Pd-Pt/USYのような解析の難しい合金系では、特にこのような手法が有効になってくると考えている。

#### 4. おわりに

ゼオライト細孔内に保持されたクラスターサイズの金属粒子は、その取り囲む雰囲気によって構造を大きく変化させるので、反応条件下の活性サイトの構造を正確に捉えるためにはその条件での*in-situ* XAFS測定を行うことが望ましい。日本の放射光施設では、化学実験を行いながら測定するのに対応した設備は整っておらず、このような実験を始めようとすると、実験者の側で排ガス処理や安全対策等施さなくてはならず、それが、*in-situ* XAFS利用の敷居を高くしてしまっている<sup>14)</sup>。しかしながら、近年*in-situ* 測定の重要性が再認識され、施設側にも対応の兆しが見えてきている。*in-situ* XAFSの利点をフルに活用して、高い特異な反応性を示すゼオライト細孔内の金属粒子の反応機構が解き明かされるのを期待したい。

## 謝 辞

本稿に紹介した研究を行うに当たって、産業技術総合研究所 葭村雄二博士、安田弘之博士、島田広道博士、松林信行博士、今村元泰氏、安田弘之博士、Lionel Le Bihan 博士、松井高史博士、佐藤剛一博士、田中智章博士、Franck Dumeignil 博士、斎藤 健博士、北海道大学 朝倉清高博士、千葉大学 一國伸之博士、東北大学 白井誠之博士、島根大学 久保田岳志博士、北海道大学 田旺帝博士の方々の御指導御協力を得たことをここに感謝いたします。

## 文 献

- 1) Y. Iwasawa, Ed., *Tailored Metal Catalysts*; D. Reidel, Holland (1986).
- 2) K. Asakura, K. K. Bando, and Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2645 (1990).
- 3) A. Fukuoka, L. F. Rao, and M. Ichikawa, *Nikaashi*, 561 (1989).
- 4) 阪東恭子, 表面科学, **23**, 215 (2002).
- 5) K. K. Bando, K. Soga, K. Kunimori, N. Ichikuni, K. Okabe, H. Kusama, K. Sayama, and H. Arakawa, *Appl. Catal. A: General*, **173**, 47 (1998).
- 6) K. K. Bando, N. Ichikuni, K. Soga, K. Kunimori, H. Arakawa, and K. Asakura, *J. Catal.*, **194**, 91 (2000).
- 7) K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *J. Synchrotron Rad.*, **8**, 581 (2001).
- 8) K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *Photon Factory Activity Report*, **18[B]**, 58 (2000).
- 9) K. K. Bando, T. Saito, K. Sato, T. Tanaka, F. Dumeignil, M. Imamura, N. Matsubayashi, and H. Shimada, *Topics in Catalysis*, **18**, 59 (2002).
- 10) Y. Yasuda and Y. Yoshimura, *Catal. Lett.*, **46**, 43 (1997).
- 11) K. K. Bando, T. Matsui, L. Le Bihan, K. Sato, T. Tanaka, M. Imamura, N. Matsubayashi, and Y. Yoshimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, submitted.
- 12) N. Toshima, M. Harada, Y. Yamazaki, and K. Asakura, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9927 (1992).
- 13) K. Asakura, Y. Yamazaki, H. Kuroda, M. Harada, and N. Toshima, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, 448 (1993).
- 14) 阪東恭子, *Photon Factory News*, **19[4]**, 36 (2002).
- 15) K. K. Bando, T. Matsui, L. Le Bihan, K. Sato, T. Tanaka, M. Imamura, N. Matsubayashi, and Y. Yoshimura, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, submitted.

## Observation of Structural Change of Metal Clusters in Zeolite Observed by *in-situ* XAFS Technique

Kyoko K. Bando

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

XAFS (X-ray Absorption Fine Structure) analysis is an ideal tool for structural analysis of fine metal clusters. The fine metal clusters easily change their structures depending on the conditions, like the kind of surrounding gas, temperature and pressure. Therefore, for a complete understanding of catalysis of fine metal clusters, it is necessary to observe them *in-situ* under the reaction conditions. In this report, we discuss about applications of the *in-situ* XAFS technique to analysis of ① Rh ion-exchanged Y-type zeolite catalysts (RhY) and ② USY supported Pd-Pt bimetallic catalysts (Pd-Pt/USY). Rh clusters in RhY were very reactive and sensitive to the change of surrounding gas. Therefore, the *in-situ* XAFS observation was indispensable for the analysis of this system. The structure of active species in Pd-Pt/USY was deduced from the structural change observed during reduction and sulfidation processes. Useful information can be obtained from the observation of the structural change by *in-situ* XAFS.

Keywords: *in-situ* XAFS, zeolite, Rh, Pd-Pt, reaction condition



## 《 解 説 》

ゼオライトに担持した金属クラスターの  
XAFS による状態解析

奥村 和

鳥取大学工学部物質工学科

XAFSはゼオライトを担持した金属の構造や電子状態を調べるための強力な手段である。たとえばXAFSによってゼオライトに担持した金属の粒子径や形状に関する情報、またゼオライト細孔内での金属クラスターの生成過程や存在箇所を調べることができる。また筆者らはこのXAFSの手法を様々なゼオライトを担体としたパラジウム触媒に適用し、ゼオライトの酸性質がPdの構造や触媒作用に及ぼす影響を検討してきた。その結果、ゼオライトの酸点により高分散された酸化パラジウムが保たれていること、Pd金属の生成、メタン燃焼反応や選択的NO還元反応にゼオライトの酸点が強く関与していることを見出した。

## 1. はじめに

XAFSは周期表の大部分の元素に対して高感度な分析が可能である。特に触媒・非晶質・生体試料・溶液といった様々な固相や液相の試料において、その局所構造や電子状態を調べるには非常に有用な手法である。またXAFSの測定には実験室系に加え、近年建設が進んだシンクロトン放射光を使った測定が開発されており、様々な試料に対して強力な手段として近年不可欠な手法になりつつある。わが国では従来の高エネルギー加速器研究機構のフォトン・ファクトリー (PF) に加え、1997年から高輝度科学研究所 (SPring-8) において放射光を使った実験が行われており、ますますXAFSを測定する機会が増えてきている。このXAFSによってゼオライトを担体とした金属触媒を分析した例は数多くある。例えば金属粒子の粒子径、構造や電子状態などの観察や、触媒の調製過程や吸着ガスの影響、さらに触媒作用の解明を目的としてXAFSは用いられている。筆者らはこのXAFSの手法を生かし、ゼオライトに担持したパラジウム触媒について、ゼオ

ライトの構造や酸性質がそこに担持したパラジウムの構造に及ぼす影響を検討し、パラジウムの触媒作用と関連づけてきた。このPd/ゼオライト触媒は低担持量のPdが、PdのK吸収端 (24.3 keV) においてほぼ透明であるゼオライトに分散させた状態で存在している。よって、活性点であるPdの構造を容易に調べることが出来る。そこで本稿ではまずXAFSの金属/ゼオライト系の試料への応用例と最近の展開、さらに筆者らのXAFSを使ったパラジウム触媒に関するこれまでの研究について報告したい。

2. ゼオライトに担持した金属クラスターについて  
XAFS から得られる情報

担体上に分散している金属粒子の粒子径を求めるには透過型電子顕微鏡が使われることが多いが、ゼオライト細孔内で金属が高分散している場合にはゼオライトと金属のコントラストの差が明確ではなくなるため、電子顕微鏡による観察は困難である。このような試料に対してもEXAFSによって測定した金属原子間の配位数から平均の粒子径を見積もることが可能である。(ただしXAFSによる解析が意味をもつのは粒子径がシャープで、均一に分布している場合に限られる。また粒子径の分布がブロードであったり、2種類に分かれていた場合には、サイズの大きな粒子による寄与が大きくなるという難点がある)

あるので注意を払う必要がある<sup>1)</sup>。) またEXAFSで第一〜第三配位圏に現れる金属の配位数を比較することによって、球形、半球形、シリンダー状といった粒子の形状の推定することもできる。その事例として、HallerらのL型ゼオライトに担持したPd粒子の形状についての報告がある。2 wt%のPdを担持したK L-ゼオライトのEXAFSでは第二配位圏に現れるPd-Pdの強度が小さいことから、平板状の金属Pd粒子が細孔内で生成していることが分かっている<sup>2)</sup>。

またXAFSによってゼオライト細孔内の金属クラスターの生成過程、ゼオライト内でクラスターの存在している場所などを明確にすることができる。例えばLercherらはゼオライト細孔内でさまざまな方法によって調製したPtクラスターの粒子径をEXAFSによって調べ、イオン交換法によって調製したPtクラスターが浸没法や気相吸着法によるものよりも小さなサイズであること、塩基性をもつゼオライト上でPtの微粒子が出来やすいことを報告している。ゼオライト細孔内で骨格と接している金属クラスターのデバIEWラー因子が大きくなるという傾向があるため、一定の条件下では細孔の中にあるPtクラスターを外にあるものと区別することが可能であることも報告されている<sup>3)</sup>。さらにXANES領域のデータをEXAFSと相補的に使って、ゼオライト細孔内のPt<sub>n</sub>クラスターのサイズや形状も予測されている<sup>4)</sup>。

Koningsbergerらは従来無視されてきたフーリエ変換スペクトルに現れる1 Å以下のピークが金属クラスターの原子間のポテンシャルを反映しており、そこには有用な情報が含まれていることを示している<sup>5)</sup>。これらはAtomic XAFS (AXAFS) と称されている<sup>5)</sup>。Atomic XAFSによって、Pt触媒でのネオペンタンの異性化や水素化活性に対する担体効果が説明されている。この担持Pt触媒では担体が電子不足状態になるほどPt L<sub>3</sub> edgeでの1 Å以下に現れるピークの強度が増大する様子が観察されており、担体の酸性質がPtの電子状態に影響し、電荷の再配分が起っていることが報告されている<sup>6,7)</sup>。

### 3. ゼオライトの酸性質によるPdへの担体効果<sup>8)</sup>

担持Pd触媒において、担体の酸性質がPdの触媒活性に強い影響を及ぼすことがある。例えばメタンを用いた酸素下での選択的NO還元反応において、

担体の酸性質の存在が不可欠である。一方、メタンの燃焼反応では酸量によってその挙動が異なる。したがって、ゼオライトの酸点と密接に関わることにより起こったパラジウムの構造や電子状態の変化が、その触媒作用の変化を引き起こしたと推測される。担体として使用しているゼオライトは、含有するAlの濃度を調節することでその酸量を制御することが容易に出来るため、このようなPdに対する酸点の影響を調べるには適しているといえよう。これらの試料では1 wt%以下の低濃度のPdがゼオライト細孔内で分散した状態で存在していることが多いが、Pdの構造や電子状態は高輝度の放射光を使用したXAFS測定により容易に捉えることができる。本研究では主として0.2 wt%のPdをゼオライトに担持した試料についてPd K-edge XAFSによってPdの局所構造を調べ、ゼオライトの酸点によるPdへの担体効果について検討した。測定したデータはすべてSPring-8 BL01B1において、通常の透過法により室温で測定したものである。試料はさまざまな処理のち、30 mmの光路をもつセルに封入し、わずかに減圧にしたのち封じ切っている。一時間程度の測定時間で、約 $k = 16 \text{ \AA}^{-1}$ まで十分に解析が可能な、質の高いスペクトルを得ることが出来る。

#### 3.1 酸化パラジウムのゼオライトの酸点上への分散<sup>9)</sup>

ゼオライトの酸点がパラジウムの構造に及ぼす影響を調べるために、次のような処理を行った。様々なAl濃度(酸量)を有する酸型、およびNa型のZSM-5にPd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>をイオン交換法によって導入し(Pd, 0.2 wt%)、各試料についてN<sub>2</sub>下での焼成、およびO<sub>2</sub>酸化後にPd K-edge XAFSを測定し、各処理に伴うPdの局所構造変化を調べた(図1)。その結果、N<sub>2</sub>流通下773 Kで前処理を行ったところ、Pd箔の標準試料と比較しても分かるように、全ての試料で金属Pdが観測された(図1(a))。最近接のPd-Pd配位数から、この金属Pdの粒径は1.5 nm以上であると推定される。そのサイズはZSM-5の細孔径を越えており、PdはZSM-5の外表面に存在していると考えられる。こうしたことからイオン交換されたアンミン錯体がN<sub>2</sub>下で熱分解し、ZSM-5の外表面上でPdが凝集したと推測される。さらにO<sub>2</sub>下、773 Kで4 h酸化処理後にEXAFSスペクトルを測定した(図1(b))。比較のために示した標準試料であるPdO

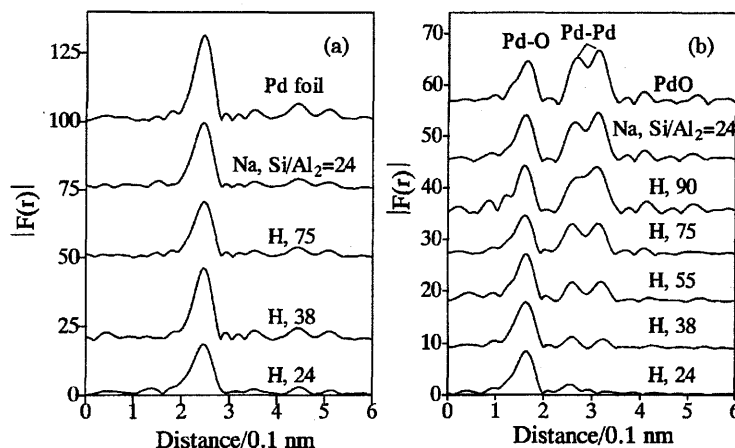


図1 (a)  $N_2$  下、および (b)  $O_2$  流通下、773 K で焼成後に測定したPd/Na-および、H-ZSM-5のPd K-edge EXAFS フーリエ変換スペクトル；Pd, 0.2 wt%

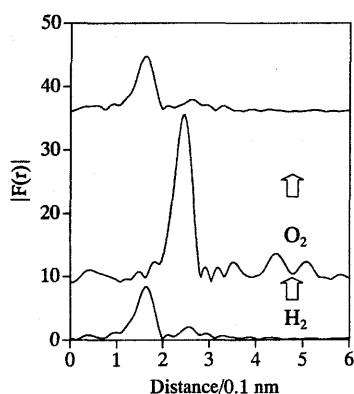


図2 773 Kでの酸化・還元による酸点上に高分散したPdOとPd金属の可逆的生成；Pd/HZSM-5 ( $Si/Al_2=55$ ), Pd 0.2 wt%

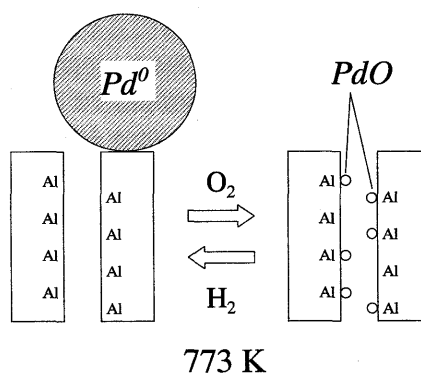


図3 酸素雰囲気下での焼成によるゼオライトの酸点上におけるパラジウムの可逆的な高分散過程

にはPd-O (2.02 Å) と2種のPd (3.04, 3.42 Å) が現れている。このPd-PdによるピークはAl濃度の低いHZSM-5上でも観測されるが、Al濃度の増加に伴ってその減少し、最も酸量の多い $Si/Al_2=24$ では消失していることがわかる。Pd-Pdの配位数はPdOのサイズを反映していると考えられるので、この現象はZSM-5上の酸濃度の増加に伴いPdOが高分散化されていることを示している。つまり $N_2$ 下での焼成後に一旦ゼオライトの外表面に出た金属Pdが、酸化処理によりゼオライト細孔内に戻り酸点上に再分散したため、ゼオライトの酸量が多いほど高分散化したPdOが生成されているといえる。

さらに様々なAl濃度をもつPd/HZSM-5の各試料について773 Kでの $H_2$ による還元と $O_2$ 下での酸化を繰り返し、酸化・還元処理に伴うPdの構造変化を追った。一例としてPd/ZSM-5 ( $Si/Al_2=55$ )で測定したスペクトルを図2に示している。酸化処理を行った試料を $H_2$ により還元したところ、ZSM-5の細孔径を超える3 nm以上の金属Pd粒子が見られた。さらに引き続き再酸化を行ったところ、最初の酸化後と同一のスペクトルが得られ、ゼオライト細孔内でサイズの異なるPdOクラスターが酸化・還元処理により可逆的に生成する様子が観察された。この結果は図3に示すように酸化と還元を繰り返すことで、ゼオライトの酸点とPdOが強く相互作用によりPd

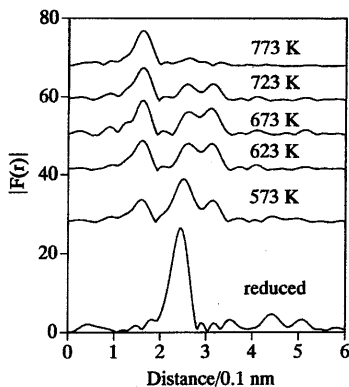


図4  $H_2$ による還元後、 $O_2$ 流通下さまざまな温度で焼成したPd/HZSM-5 ( $Si/Al_2=23.8$ )のEXAFS フーリエ変換スペクトル

がZSM-5の細孔の内外を可逆的に行き来しており、Pdが動きやすい性質を持っていることを明確に示している。このような酸型のZSM-5上で観察された酸点によるPdの高分散化と動的挙動の要因はPdOの塩基性にあると考えられる。いいかえればゼオライトの酸点と塩基性を有するPdOの間での酸塩基相互作用が、可逆的な反応を引き起こしたと推測される。

### 3.2 PdOのゼオライトの酸点上への高分散化過程<sup>10)</sup>

3.1で観察されたPdOのゼオライトの酸点上への高分散化過程を明らかにするために、もっともPdOが高分散していたZSM-5 ( $Si/Al_2=23.8$ )上で、さまざまな温度で酸素下において焼成を行い、Pdの構造をEXAFSによって明らかにした。まず試料を水素下773 Kで還元し、凝集した金属Pdを生成させた。次に1%酸素を流通させ、573 Kから773 Kまでの酸化に伴う構造の変化を調べた(図4)。573 Kで酸化したところ、Pdは部分的に酸化され、酸化物と金属が混在した状態にあることがわかる。さらに酸化処理温度を上げると、金属Pdによる0.25 nmのピークが消失し、PdOに特徴的な2本のPd-Pdピークが新たに現れた(配位数はそれぞれ3.1, 4.6であった)。酸素雰囲気下で焼成温度を上げると、このPdOによるPd-Pd結合が減少し(723 K)、完全に消失している(773 K)。以上の結果は、高分散化が2段階にわたって起こることを示している。つまり、まずゼオライトの外表面に存在している金属Pdが単に酸化され凝集したPdOが生成し、さらに673 K以

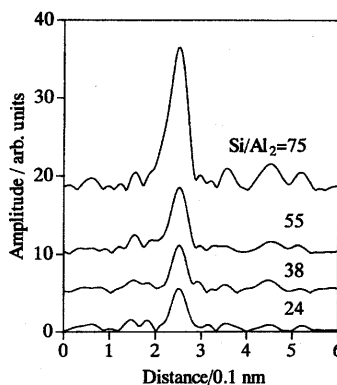


図5 773 Kでの酸化処理の後、423 Kで水素により還元したPd/HZSM-5のEXAFS フーリエ変換スペクトル

上に昇温すると、ゼオライトの酸点上にこのPdOが高分散しているといえる。

### 3.3 金属Pd微粒子の生成<sup>11)</sup>

上記のような酸点との相互作用によりゼオライトの酸点上に高分散されたPdOを低温で還元することで、もとの分散状態を保ったまま金属Pdへの転換が可能であると予測されるであろう。この考えに基づき773 Kでの酸化後、423 Kで水素による還元をおこないEXAFSスペクトルを測定した(図5)。この図によれば、金属パラジウムに特徴的なPd-Pdピークは2.5 Åに現れているが、ZSM-5のAl濃度が高いほど、このPd-Pd強度は低下している。これは担体の酸量が多いほど、生成した金属Pdの分散度が増大していることを示しており、酸化後に生成したPdOの分散状態の序列と一致していた。したがって423 Kという低温で還元することによって、PdOの分散状態を保ったまま金属Pdが得られることが分かる。さらに、このなかで最もAl濃度の高いZSM-5 ( $Si/Al_2=24$ )上では最近接のPd-Pd結合の配位数が3であったことから、4核程度の金属Pdクラスターが生成しているものと考えられる。そこでこれらの還元後の試料においてベンゼンの水素化反応をおこなったところ、EXAFSの結果に対応して酸量の増加に従って活性が増大し、最も高分散状態が得られたPd/ZSM-5 ( $Si/Al_2=24$ )が最大活性を示しており、EXAFSで観測された分散度の傾向とよく一致していた。



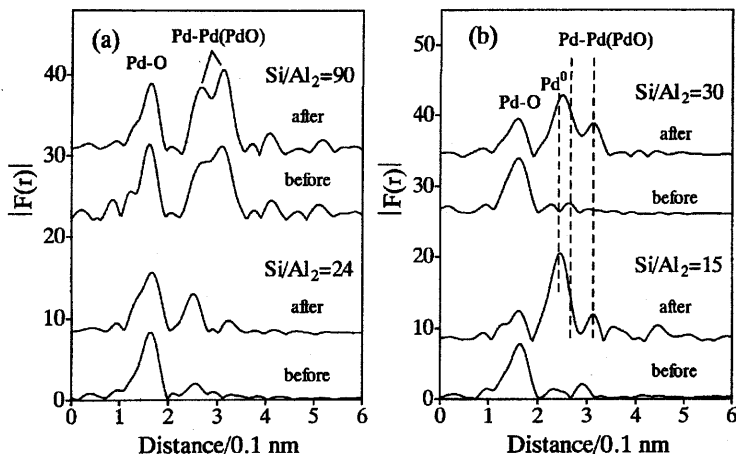


図6 酸素下での前処理後、およびメタン燃焼反応後に測定した (a) Pd/H-ZSM-5, (b) Pd/H-モルデナイトのEXAFS フーリエ変換スペクトル

### 3.4 ZSM-5のAl濃度がPdのメタン燃焼活性と局所構造に及ぼす影響<sup>12)</sup>

ゼオライトを担体としたPd触媒はメタンの完全燃焼反応に高い活性を示すことが知られている。しかし、その触媒作用はゼオライトの酸性質や構造の影響を強く受ける。例えばメタン：酸素：窒素＝1：2：7の条件下において酸型のZSM-5とモルデナイトを担体として反応を行ったところ、それぞれ $\text{Si}/\text{Al}_2=200$ と30の場合にPdは最大活性を示し、また組成によらずZSM-5よりもモルデナイトを担体とした場合にPdは高い活性を示した<sup>12)</sup>。この理由を探るためにメタン燃焼反応前後におけるEXAFSスペクトルを測定した(図6)。まず、773 Kにおいて酸素下で前処理をおこなったところ、すべての試料で分散状態は異なるものの酸化パラジウムが生成していた。しかしメタン燃焼反応後ではZSM-5上においてPdは酸化状態を保っていたのに対し(図6(a))、モルデナイトを担体とした場合には金属Pdと凝集したPdOが混在した状態にあることが分かる(図6(b))。次に酸素に対する反応次数を測定したところ、Pd/ZSM-5では0次であったのに対し、Pd/モルデナイトでは1次であった。また活性化エネルギーを測定したところ、Pd/ZSM-5では59～63 kJ mol<sup>-1</sup>でありPdOで観測される値と一致したのに対し、Pd/モルデナイトでは131～169 kJ mol<sup>-1</sup>であり、金属Pdで報告されている結果に対応している。したがって、メタン燃焼反応下においてはPd/モル

デナイトでは金属Pdが安定に存在していることが強く示唆される。したがって、これらの結果はメタン燃焼反応中に生じる金属Pdが、Pd/モルデナイトの高活性の原因となることを示しているものと推察される。実際にPdOからPdへ相転移する際、あるいはメタンをPdOにパルスすることでわずかな金属Pdが生じた時にメタン燃焼活性が急激に高まることが報告されている。Pdの金属と酸化物が反応中では混在したことがモルデナイト上でPdが高い燃焼活性を示したものと考えられる。またこの結果はPd/ZrO<sub>2</sub>がトルエン燃焼活性において高い活性を示す原因と類似している。

### 3.5 Pdに対するゼオライトの酸点の役割とNOの吸着・脱離に伴うPdの局所構造変化<sup>13)</sup>

パラジウムはNOを還元剤とした酸素雰囲気下でのメタンによる選択的還元(SCR)反応に高い活性を示す。この反応にPdが高い活性を示すためには、既に述べたように酸性質を持った担体を使用することが必須である<sup>14)</sup>。そこでXAFSによってパラジウムに対する酸点の役割を検討し、さらにNOや反応ガス雰囲気下におけるZSM-5の酸点上でのパラジウムの構造変化を調べた。まず酸型、および酸点のないNa型ZSM-5( $\text{Si}/\text{Al}_2=23.8$ )に0.2 wt%のパラジウムを担持し、酸化処理を773 Kで行ったのちにXAFSを測定すると、既に図1(b)に示したように両者で全く異なった結果が得られた。すなわち

Pd/HZSM-5ではPd-O結合は見られるものの、Pd-Pd結合が現れておらず高分散したPdOが生成していた。それに対し、酸点をもたないNa型のZSM-5を担体とした場合にはバルクPdOと同程度の強度でPd-Pd結合が観測されており、凝集したPdOが生成していることが分かる。したがって、酸点はPdOを高分散させる働きがあることがわかる。

さらにZSM-5の酸点上に高分散したPdOへのNOの吸着・脱離、および反応ガス雰囲気下でのパラジウムの構造変化を調べ、Na型と酸型ZSM-5を比較した。図7に酸素処理後のPd/HZSM-5にNO(1000 ppm)を室温で吸着させ、さらに昇温した後に測定

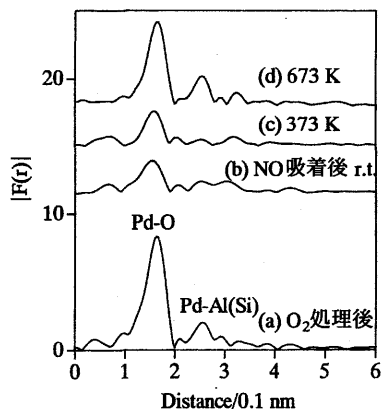


図7 NOを吸着・昇温して測定したPd/HZSM-5 (Si/Al<sub>2</sub> = 23.8) のEXAFS フーリエ変換スペクトル; (a) 酸化前処理後, (b)-(d) NO吸着・昇温後

したEXAFS スペクトルを示した。酸化処理後(図7(a))とNO吸着後(図7(b))のスペクトルを比較すると、NO吸着に伴い第一配位圏(Pd-O結合)の強度が約1/4に低下していることがわかる。NO吸着前後での吸収端近傍(XANES)領域を比較すると、NO吸着後では吸収端が約1 eV 低エネルギー側にシフトしており、パラジウムが酸化後の2価からNOの吸着により1価に還元されていることが示唆される。さらにNOを吸着後、673 Kまで昇温したところ、再び前処理後に近いスペクトルが回復している様子が見られる。同時にTPDスペクトルを測定したところ、480~680 KにかけてNOの脱離が観測された。したがってEXAFSで観測された変化はPd上におけるNOの吸着・脱離によって引き起こされたものであることがわかる。

ゼオライト上に担持したパラジウム触媒ではNO-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>反応中に空気中に存在する水蒸気によって劣化するという問題点がある。水蒸気がPdに及ぼす影響を調べるために、10%水蒸気存在下でNO-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>反応をおこない、反応後にEXAFSスペクトルを測定したところ、Pd/HZSM-5では酸化パラジウムによるPd-Pdピークが成長していた(図8(c))。したがって水蒸気による劣化の要因の一つはパラジウムのシンタリングによることが確認される。

一方、Pd/NaZSM-5では酸型のZSM-5において見られたようなNO吸着に伴うPd周囲の構造や価数の変化はXAFSでは観測されず、凝集したPdOが生成していた。Pd/NaZSM-5上ではメタン燃焼反応が

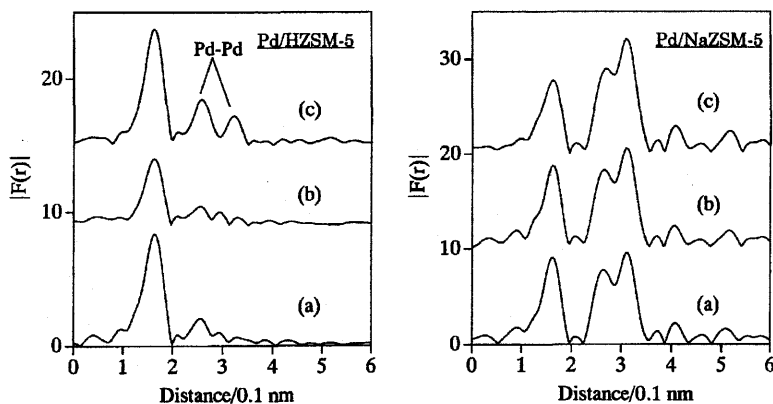


図8 Pd担持Na-およびHZSM-5 (Si/Al<sub>2</sub> = 23.8)でのNOの吸着・脱離に伴うPd周囲の構造変化; (a) 酸化後, (b) NO-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>反応後, (c) 10%水蒸気下でのNO-CH<sub>4</sub>-O<sub>2</sub>反応後; 反応時間, 4時間

選択的に起こり、NOのN<sub>2</sub>への選択性は4%以下と低い。この結果は酸量の減少に伴ってHZSM-5上でのPdOの粒子成長とメタン燃焼活性の増大の傾向と一致する。このようにPdの分散状態は担体の酸量に強く依存し、高分散したHZSM-5上のPdOにNOを吸着させることで、Pdの局所構造や電子状態が著しく変化している様子がXAFSによって明確に捉えられている。

#### 4. おわりに

本稿で述べた以外にも、XAFSはさまざまな試料・目的に使われているが、多くの研究ではXAFSと同時に他の分析法と組み合わせることにより、より明確なキャラクタリゼーションがなされている。また最近では従来の静的条件下での測定に加え、*in-situ* 下での測定やDXAFSといった新しい手法で測定が行われてきており、よりXAFSの可能性が広がりつつある。SPRING-8に関して述べると、筆者らもBL38において市販の石英製IRセルを使った測定を開始しており、現在のところ常圧下であれば簡便な測定が可能である。また2002年7月からBL28B2において時間分解XAFS実験を開始しており、金属元素をゼオライトに担持した試料についても、従来にはない動的な観察が可能になるものと期待している。

#### 文 献

- 1) D. E. Ramaker, J. De Graaf, J. A. F. van Veen, and D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **203**, 7 (2001).
- 2) P. V. Menacherry, M. Fernandez-Garcia, and G. L. Haller, *J. Catal.*, **166**, 75 (1997).
- 3) A. Jentys, L. Simon, and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9411 (2000).
- 4) A. L. Ankudinov, J. J. Rehr, J. J. Low, and S. R. Bare, *J. Chem. Phys.*, **116**, 1911 (2002).
- 5) M. Jacoby, *Chem. Eng. News*, **80**, 37 (2002).
- 6) D. E. Ramaker, J. de Graaf, J. A. R. van Veen, and D. C. Koningsberger, *J. Catal.*, **203**, 7 (2001).
- 7) D. E. Ramaker, G. E. van Dorssen, B. L. Mojet, and D. C. Koningsberger, *Top. Catal.*, **10**, 157 (2000).
- 8) K. Okumura and M. Niwa, *Catal. Surv. Japan*, **5**, 121-126 (2002).
- 9) K. Okumura, J. Amano, and M. Niwa, *Chem. Lett.*, 997 (1999).
- 10) K. Okumura and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 9670-9675 (2000).
- 11) K. Okumura and M. Niwa, *Topics in Catalysis*, **18**, 85-89 (2002).
- 12) K. Okumura, S. Matsumoto, N. Nishiaki, and M. Niwa, *Appl. Catal. B* in press.
- 13) K. Okumura, J. Amano, N. Yasunobu, and M. Niwa, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1050-1057 (2000).
- 14) K. Okumura, T. Kusakabe, N. Yasunobu, and M. Niwa, *Chem. Lett.*, 1018 (2001).

---

### XAFS Analysis of the Metal Cluster Supported on Zeolites

Kazu Okumura

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University

XAFS has been used as a powerful tool for the characterization of structure and electronic properties of metals supported on zeolites. Valuable information such as diameter, shape of metals, genesis of metal particles in zeolite pore could be obtained from the XAFS measurement. The author has applied XAFS technique for the palladium catalyst supported on zeolite in order to reveal the influence of acidity of zeolites on the catalysis and structure of Pd. These studies revealed that the acid sites of zeolites affected profoundly on the generation of dispersed PdO, Pd metal and active species in the methane combustion and selective reduction of NO.

Keywords: XAFS, palladium, zeolite, catalysis

## 《 トピックス 》

## ゼオライト単結晶にメソ孔をあける

犬丸 啓

広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

MCM-41などのシリカアルミナベースの規則性メソ多孔体では、細孔を形作る壁はアモルファスである。最近、規則性メソ多孔体の壁を、ゼオライトの結晶で構成した多孔体の合成が報告されている。Pinnavaiaらのグループは、ゼオライトの種結晶を原料として用い、界面活性剤存在下で水熱合成を行うことにより、メソ多孔体の合成に成功した。Y型<sup>1)</sup>やMFI構造<sup>2)</sup>の結晶性の壁をもつMCM-41タイプのメソ多孔体、さらには塩基性条件で合成したゼオライト種結晶を用いて酸性条件でSBA-15と同様のメソ細孔構造をもつ多孔体<sup>3)</sup>を合成した。MFI型については他のグループからも報告がある<sup>4)</sup>。これらの壁はゼオライトなのでマイクロポーラスであり、かつその壁が規則性メソ細孔をつくるという、バイモーダルな細孔構造となっている。壁がアモルファスのシリカアルミナである通常のMCM-41は、高温条件下水蒸気に対して不安定であるが、これらの多孔体は安定性が著しく向上しており、かつ原子レベルではゼオライト構造なので強い酸点の発現も期待できる。ただし、壁が結晶性ではあるが粉末X線回折で高角側に回折が見えるわけではない。これは壁が薄く、かつ壁の中の結晶が互いにX線回折において干渉可能でないことを示している。

このようなものが合成できるとなると、いっせゼオライトの結晶にメソ孔を「くり貫いた」多孔体が出来ぬものと思われるが、まさにそのような報告が、デンマークのHaldor Topsøe Research Laboratoriesのグループからなされている。彼らは、

まず、2000年に、ゼオライト(ZSM-5)単結晶中にカーボンナノ粒子(直径約12 nm)が取り込まれた材料が合成できることを発見した。それを空気中で焼成すると、燃焼してなくなったカーボン粒子のあとがメソ細孔となり、メソ細孔の開いたゼオライト単結晶が生成するという(図1(a))<sup>5)</sup>。

透過電子顕微鏡(TEM)でみると、やや角張った粒子の中に斑がみられ、ナノ空間が存在することを伺わせる。1個の粒子全体の電子線回折を取ると、単結晶と同様のスポットパターンが得られた。粉末X線回折でもZSM-5の回折が見られるという(一つの結晶全体がX線回折において干渉可能なのであろう)。窒素吸着の脱離枝を解析すると、ミクロ孔の他に半径5~50 nmの細孔が存在し、バイモーダルな細孔構造を確認したという。

当初、このグループは、ゼオライトのナノ結晶を合成する方法として、カーボンナノ粒子のすき間にゲルをしみ込ませて結晶化させる方法を報告した。きれいにゼオライトのナノ結晶子を作るには使用するゲルの量が重要である。すなわち、ゲルをカーボンのすき間にうまく閉じこめる必要があるから、ナノ結晶子合成には、カーボンの細孔体積と同じかやや少ない体積のゲルを用いる。一方、ゲルを過剰に用いると、ゲルがすき間からはみ出しつながって結晶化するので、上記のようなカーボン粒子が内部にはいった単結晶が生成することを見出した。原理は単純であるが、論文をよく読むと合成には工夫が見られる。まず、カーボンナノ粒子に、incipient wetness法で、鋳型剤やNa, Al, エタノールを含む水溶液を含浸、エタノールを蒸発させたのち、オルトケイ酸エチル(TEOS)を「過剰に」含浸する。これをオートクレーブ中で結晶化させるが、この昇温速度が0.05℃/minと非常に遅い。

〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1

広島大学大学院工学研究科物質化学システム専攻

e-mail: inumaru@hiroshima-u.ac.jp

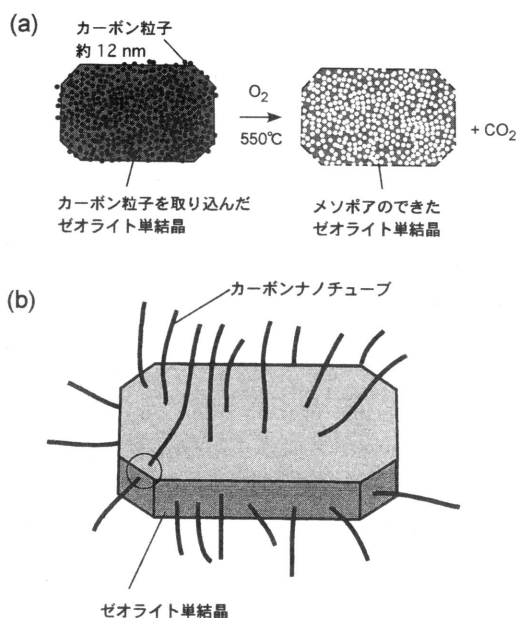


図1 カーボン粒子(a)またはカーボンナノチューブ(b)を用いたメソ多孔ゼオライト単結晶の合成法の概念図。(b)では丸で示した部分のように、単結晶をナノチューブが貫いている。(文献5および6より改変)

続いて同グループは、カーボンナノ粒子の代わりに、カーボンナノチューブ (multiwall carbon nanotubes) を使って、ゼオライト単結晶にメソ細孔をまさに「くり貫く」ことができることを報告した<sup>6)</sup>。直径約 12 nm のカーボンナノチューブに、鋳型剤、ついで TEOS を含浸後、結晶化させるという同様の方法で、カーボンナノチューブが突き通ったゼオライト結晶を合成した (図1(b))。TEM 写真をみると、直径 150 nm 程度の六角形板状結晶に、ぶつと 15 nm 程度の孔が開いているのが見える。TEM でさらに詳細に観察すると、結晶性の高いゼオライトの格子縞が見え、そこにメソ細孔が貫いている様子が伺える。

この材料のマイクロ孔は、言うまでもなくゼオライトの結晶構造にもとづくものである。一方、カーボ

ンナノチューブによって開いた穴は、結晶構造に由来しない細孔が単結晶にくり貫かれたものである。後者のような細孔の生成は、なにもゼオライト結晶に限らない。筆者らが以前報告したヘテロポリ酸塩の自己組織化多孔体<sup>7)</sup>は、結晶構造に直接由来しない細孔が単結晶中に開いた多孔体の最初の例だと思うが (この場合はミクロ孔)、最近、Nb と Ta の複合酸化物において、worm like なメソ孔をもちながら全体が単結晶のようにつながっている多孔体<sup>8)</sup>の報告もある。これらの、いわば単結晶に孔をくり貫いた多孔体は、細孔の機能と単結晶の機能を複合的に利用できればとても面白い。しかし、今回紹介したゼオライトの例も含めこれら共通の欠点は、細孔径は均一なものであっても、細孔の形状や配列の規則性をまだ明確に制御できていないことである。これをクリアできれば、「単結晶に孔をあける」材料合成アプローチは、高次構造を制御した結晶性材料として新たな展開が期待できると思う。

## 文 献

- 1) Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8791 (2000).
- 2) Y. Liu, W. Zhang, and T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 1255 (2001).
- 3) Y. Liu and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **14**, 3 (2002).
- 4) Z. T. Zhang, Y. Han, L. Zhu, R. W. Wang, Y. Yu, S. L. Qui, D. Y. Zhao, and F. S. Xiao, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **40**, 1258 (2001).
- 5) C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, and A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7116 (2000).
- 6) I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Ståhl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, and C. J. H. Jacobsen, *Chem. Mater.*, **13**, 4416 (2001).
- 7) T. Ito, K. Inumaru, and M. Misono, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9958 (1997); T. Ito, K. Inumaru, and M. Misono, *Chem. Mater.*, **13**, 824 (2001); 犬丸 啓, 伊藤 建, *ゼオライト*, **15**, 98 (1998).
- 8) B. Lee, T. Yamashita, D. Lu, J. N. Kondo, and K. Domen, *Chem. Mater.*, **14**, 867 (2002).

## 《レポート》

## Zeolite '02 参加記

国立長岡工業高等専門学校物質工学科 加藤正直

天然ゼオライトの国際学会である Zeolite '02 が、去る6月3日から7日まで、ギリシャの北部マケドニア地方の中心地テッサロニキで開催されました。前回は1997年にイタリア南部のイスキア島での開催でしたから5年ぶりになります。

会場のテッサロニキ大学は、ギリシャで最も大きな大学だそうで、この大学の P. Misaelides 教授のお世話で学会が開催されました。参加人数は200~300人と思いますが未確認です。Abstract によれば、招待講演7件、発表論文数は205報でしたので、参加者はもう少し多いかもしれません。日本からは、筆者の他に4名の方が参加されました。

この学会は、前半では主に構造などの基礎的な話題に関する研究発表が行なわれ、Excursion をはさんで後半がゼオライトの利用に関する研究発表が行なわれるのが通例のようです。学会全体は、落ち着いた静かな学会という印象でした。参加人数がIZCのように1000人を越すということがないので、研究者同士が情報交換するのに適していると思います。

今会議の目新しい点は、まず第1に学生のポスター発表が組織的になされたことです。発表に対しては、学会組織委員会による採点が行なわれ、優秀な発表にはbanquetの会場で賞が授与されました。受賞した学生はとてもうれしそうです。若い芽を育てるという観点から学生のポスター発表が定着する可能性は大きいと思います。第2には、前回の会議ではあまり顕著ではなかったと思いますが、本会議が天然ゼオライトに関する会議であるにもかかわらず、合成ゼオライト

に関する発表が目についたことです。昨年のIZCでは、南極で発見されたゼオライト鉱物に関する総合講演がなされたように、天然のゼオライトの探索は地球上の隅々に至り、新規の天然ゼオライトの発見も次第に困難になる現状では、天然ゼオライトに限定した研究は今後ますます難しくなっていくのかも知れません。かといって、この会議の主題が合成ゼオライトにシフトすることはありえないことはもちろんでしょう。

個人的には、学会前半の招待講演で、ゼオライト骨格におけるアルミニウム原子のorderingに関連する研究紹介が2件なされたことが印象的でした。まず1日目にはC. R. A. Catlow教授により“Computational techniques in zeolitic science”と題された講演が行なわれ、続く2日目にはH. Gies教授により“Crystal chemistry of zeolites: order and disorder on T-sites”と題された講演が行なわれました。Gies教授の講演ではゼオライト骨格におけるアルミニウム原子配置の研究の重要性が指摘され、これまでの研究が概観された後、筆者らのAlサイトを決定する方法が詳細に紹介されました。この講演のおかげで、筆者は多くの方々に声をかけられ、筆者にとってはとても有意義な学会でした。会議終了後はField tripがあり、ギリシャ北部のゼオライト産地めぐりが行なわれたようですが、筆者は不参加でした。

この会議は5年ごとに開催されるのが通例ですが、今回は4年後の2006年にニューメキシコで開催されるということでした。IZCとの日程の関係と思われる。

## 《 レポート 》

## NANOPOROUS MATERIALS IIIに参加して

横浜国立大学大学院環境情報研究院 吉武英昭

Elsevier Scienceから出版されているStudies in Surface Science and Catalysisの叢書でこの学会のことをご存知の方も多と思われるが、3回目の会合は2002年6月12日から15日にかけてカナダのオタワ大学で開催された。G. Wulff, G. A. Ozin, O. Yaghi, S. Tolbert, O. Terasaki, T. J. PinnavaiaによるPlenary Lectures, M. Fröba, D. V. SoldatovらによるKeynote Lecturesを含めて80件の口頭発表と74件のポスター発表が、synthesis, characterization, applications (environmental, catalytic), modeling, modificationなどに分類され行われた。対象とされる物質系はシリカから、有機高分子、有機基を含むシリカ、非シリコン酸化物などに渡る。会場は冷房が強いと言う声が多かったものの、それをものともしない熱っぽい質疑応答、議論が行われた。ひとつ残念なことは、ポスター発表者に欠席が多かったことである。これは良いことか悪いことかわからないが、欠席だったポスターも、多くはproceeding集のStudies in Surface Science and Catalysis 141巻, NANOPOROUS MATERIALS III (ISBN: 0-444-51113-X, p.700, 2002, <http://www.elsevier.nl/inca/publications/store/6/2/2/9/6/0/>)に内容が収められているので、情報の収集には困らない。

オタワ空港は市中心部から10 km程度、路線バスで200円弱(邦貨換算)のところにある。オタワが小さな都市である証拠に、この便利な空港は森の中にある。夕暮れ迫る雨の中、深い森の中の閑散とした飛行場に到着したので、一体どこに着いたのか不安になるほど

であった。国際学会は「魅力的な」場所で開催されることが多くなってきているが、本学会については、観光資源に恵まれているとは言えない都市の大学という地味な場所で開かれた。その上、会期中天気は概ね雨または曇で、サッカーのワールドカップ予選がTVで行われているという滅多にない悪条件まで重なった。そのためか、学会参加者は大変熱心であった。またランチやbanquetには特別の呼び物があったわけではないが、工夫が感じられ、雰囲気は和やかであった。これはひとえに主催者の気配りのおかげであると言えるであろう。

また大学も親切であった。筆者は学会の一参加者に過ぎないにもかかわらず、ふらりと入った大学図書館のPCの共同端末は気持ちよく使わせていただいた。テロに対する北米空港での警戒は明らかに強まったと感じた後だったため、拍子抜けすると共に徐々に感謝の念が湧いてきた。主催者が紹介した宿は大学構内にあり、内装は談話室が各階にあるなど、大学等の宿舎のようであったが、ダブル2部屋続きにキッチンがついていて、電話、TVが装備されていた。部屋の掃除と朝食はほぼホテルと同等で、十分過ぎるほど快適であった。このような大学の設備や運用については、日本との差が気になるところである。次回2004年に開かれるNANO IVの場所はCanadaで、都市は未定ということであるが、このようなhospitalityが続く限り成功は間違いないであろう。



## 《 レポート 》

## 「Gordon Research Conference」参加報告

横浜国立大学大学院工学研究院 呉 鵬

ゼオライトと層状物質の Gordon Research Conference (GRC) が6月16～21日の6日間、米国マサチューセッツ州のMount Holyoke Collegeで開催され、16ヶ国と地域から120名ほどが参加した。Key lecture 1件、Invited lecture 17件、ポスター発表63件がOptical and Electronic Properties, Novel Framework Structures, Multi-Scale Property, Nucleation and Growth, Synthesis and Catalysis, Layered Materialsの研究テーマに分類されて行われた。

GRCは恒例のゼミ合宿の形式で開催されるため、ProceedingまたはAbstractにあたる参考資料が一切なく、少し違和感のある会議であることを感じたのは、初めての参加者である筆者だけではなく。GRC会議のメイン部分はInvited lectureであり、その内容はChairman自身の好みに結構左右される。今回の内容は、従来ゼオライトや層状物質を吸着剤、イオン交換体や触媒として研究対象としてきた研究者にとって、かなり新鮮なものがあつた。例えば、「ゼオライトとメソ物質の光学及び電子材料としての応用性」について何件かの講演がなされた。30分のInvited lectureには15分の質疑時間が予め用意されていたにも関わらず、殆どの講演は質疑応答と議論が時間をオーバーするほど熱気ぶりであった。会議のスケジュールがかなり変則的で、午前中は12時半までたっぷりLectureとDiscussionが組み、午後は親睦交流のため完全にフリー時間が与えられていたが、夜はLecture、ポスター発表と議論が深夜まで熱く続いた。ポスターセッションは、2日間にわたって質疑と議論を十分に交わしたうえ、63件の内の12件にさらにそれぞれ12分間の口頭発表機会が与えられ、実に充実した研究発表となった。

GRCの運営が非常にルーズであることを事前に聞かれ、ある程度心構えがあつたつもりで会議に行ったが、実際に予想以上の酷い運営に驚いた。GRCの

常連参加者も同感であつた。初日、ボストンのLogan国際空港から迎えバスが運行され、それを利用された参加者は難なく約200キロ離れた会議場に辿り着いたと思うが、自力で行かれた方でスムーズに会議場に到着出来たのは何人いたのだろうか。肌寒い雨の中、広大な大学キャンパスについたものの、受付所への案内は何もなく1時間以上も立ち往生して、ようやく受付を見つけたのは筆者たちだけではなく、数多くのアメリカ本土出身者も同じであつた。GRC側は大学の学生宿舎を宿として用意してくれた。時期が夏であることを主催者が考えていたかもしれないが、空調設備、テレビと電話のない古い部屋に、寝具らしいものは置いていなかった。多くの参加者は長袖シャツ、ズボンにバスタオルを加えてやっと夜の寒さを凌ぐことができた。会議中GRCの事務員が常時に駐在していたが、参加者の要望に役立つほどの仕事をしてくれなかった。3年後のGRC会議場は未定だが、恐らく同様な運営状況で開催されるであろう。今後GRCに参加される方は筆者のこのような参加体験を頭の隅に覚えていただければ幸いです。



参加者集合写真

## 〈 レポート 〉

## International Mesoporous Materials Symposium 2002 参加報告

産業技術総合研究所 木村辰雄

International Mesoporous Materials Symposium (IMMS) 2002 が2002年7月8日から11日の会期で韓国済州島のKALホテルにて開催され、前日にはWelcomeパーティーも催されました。済州島は韓国の最南端に浮かぶ韓国最大の島であり、日本からもゴルフ等をするために多くの観光客が訪れる美しい島ということです。残念ながら、会期中は台風の影響で生憎の曇り空が広がっていました。この会議は International Symposium on Mesoporous Molecule Sieves という名称で始まり、第1回が98年にボルチモアで、第2回が2000年にケベックで開催され、第3回を迎える今回の会議から、無機系メソポーラス物質だけでなく幅広い物質系をターゲットとした国際会議にしていきたいという意向で（実際の発表内容は現状ではほとんど変わっていないように感じられましたが）IMMSへと名称が変更されました。会議はChairのRyoo先生を初め韓国の諸先生方が運営に努力され、学生諸君の協力も会の成功には欠かせないものでした。参加者は259名、Plenary講演5件を含む口頭発表48件、ポスター発表193件の会議となりました。

講演全体の印象は、オタワ大学（カナダ）で開催されたNanoporous Materials IIIと僅か1ヶ月違いでの開催ということもあって、若干発表内容には重複しているものがあるようにも感じられましたが、非常に興味深い研究発表が数多く行われていました。初日には（株）豊田中央研究所の稲垣先生によるハイブリッドメソポーラスシリカ材料の合成に関するPlenary講演があり、共役系 $\pi$ 電子を有する有機官能基で連結されたシラン化合物を骨格構成成分とすることで、有機官能基自身が凝集する性質を利用し、骨格構造内に構造規則性を有する材料が多種多様に合成できることが示されました。また、以前の学会で、韓国のRyoo先生がメソポーラスシリカを鋳型

としてメソポーラスカーボンが合成できる（レプリカ法）ことを報告していましたが、今回の会議では、そのメソポーラスカーボンを鋳型としてメソポーラスシリカが合成できることをご発表していました。最終日に行われたSchüth先生のPlenary講演でも、非シリカ系メソポーラス物質に関する話の中で、レプリカ法により合成したメソポーラスカーボンをさらに鋳型として利用することでメソポーラスアルミナも合成できることを話され、メソポーラス物質の新しい合成法として今後も様々な組成を有する物質系へと拡張されていくことが期待できると感じました。その他にも、メソポーラスシリカの三次元TEM観察に関する研究発表があり、粒子形態に合わせてメソ孔が湾曲している例が示され、メソポーラス物質粒子内部でメソ孔がどのように存在しているのかを明らかにする手法として斬新でした。私自身さすがに学会発表の場で「動画」として実験結果を見た経験が無く、驚きと共に新鮮な感覚を抱きました。他にも興味深い研究発表が数多くあり、全てを紹介することは出来ませんが、プロシーディング集が「Studies in Surface Science and Catalysis」に掲載



済州KALホテル内の学会会場

されるので参考にして下さい。

発表会場が一つしかなく、しかも最初の2日間は夜のポスター発表まで含めると学会終了は夜10時と遅く、非常にタイトなスケジュールでした。済州島の夜を楽しむ時間が無かった? かどうかはわかりませんが、会議の3日目(10日)には午後からのExcursionに参加して若干の済州島観光を楽しみました。観光バスでの移動は合計で2時間以上、バスは恐ろしいばかりのスピードで走るの得心共に疲れたと感じていたのは私だけではないはずです。ExcursionからBanquet会場へとそのまま観光バスに揺られ、済州島にあるもう一つの西帰浦KALホテルで、済州島の伝統的な踊り等が披露される中、屋外でのバーベキューを楽しみました。

今回の開催地は現段階では未定ということです。Council memberの会議でケープタウン(南アフリカ)で開催される第14回のInternational Zeolite Conferenceとジョイントするという案が出され、そ

の方向で進めていきたいということがBusiness Meetingで報告されました。Council memberを決める選挙の結果、14名(「<http://www.imma.ca>」に掲載)が選出されており、早稲田大学の黒田先生がVice-presidentに就任されました。



西帰浦KALホテルでのBanquet会場の様子

#### 【写真募集】

本誌では、ご存知のように毎号、表紙裏にゼオライト等の写真を掲載してまいりました。さらにこの欄を皆様に親しまれるものとするために、会員の皆様から広く作品を募集いたしております。奮ってご応募下さいますようお願い申し上げます。フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札サイズの大きさの写真を、簡単な説明文と共に下記宛にお送りください。

〒105-0023 東京都港区芝浦1-16-25  
(株)東京ガス 技術研究所 里川重夫

## 《 レポート 》

## 「TOCAT4」参加報告

東ソー株式会社 小林 渉

「TOCAT4」(Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology)が、2002年7月14～19日に東京都千代田区のアルカディア市ヶ谷で開催された。TOCATは1990年に「産業界と学界が一体となり、基礎科学と技術との間の情報交換を通じて、有益な触媒システム開発のための新しいコンセプトを創製する国際会議」として第1回が開催され、以降4年ごとに開催され今回が4回目となる。参加者は回を重ねる毎に増加し約670名、海外からは29ヶ国160名余りの参加者があった。工業触媒技術を重視した国際会議は世界に類をみないものであり、約400件の発表の半分が産業界からによるものであった。

ここ数年、触媒分野の研究の大きな流れとして、自動車排ガス規制の強化に端を発した排ガス触媒の開発、燃料のクリーン化、そして燃料電池の開発がある。光触媒も第2次ブームと言えるような状況にある。これらの研究開発は日本がリードしているものが多く、今回もそれが色濃く反映されていたと思われる。また、ゼオライトをはじめとするポーラスマテリアルがこれらの技術のキーマテリアルとして認知されてきているようである。

今回、私はIndustrial Oral Presentationで発表する機会に恵まれた。私の発表は、Pt/アルミナとゼオライトからなるハイブリッド触媒を用いた1,2ジクロロエタンの触媒燃焼についてである。ゼオライトの機能、ハイブリッド触媒における反応機構に関し、質問、コメントを頂き、おおいに参考になった。

TOCAT4ではゼオライト関連の発表はPlenaryおよびInvited Lectureだけでも約10件ほどあった。Dalian

Inst. Chem. Phys. のProf. Liからはラマン分光を用いたゼオライトの解析について紹介された。UV ラマンを用いることにより、Fe-ZSM-5中の骨格内のFeと骨格外のFeとを分離出来ること、同様の分離がTS-1、V/MCM-41でも可能であるとのことであった。

KRICTのDr. Parkからはマイクロウエーブ加熱を用いたゼオライト合成の発表があった。従来の加熱方法と比較して短時間で結晶化が可能であり、また膜状にした場合にはゼオライト結晶がきれいに配列した結果が報告された。

旭化成の山松氏からは、触媒システムの開発には単に触媒を開発するのではなく、反応場と分離技術が重要であるとのコメントがあった。また、開発の苦境に立たされた時に上司はどのように指示したのか、どのような上司にならなければいけないのか、そしてあなたは良い上司なのかという問い掛けがあったが、多くの工業触媒システムを立上げた氏の言葉だけに考えさせられるものであった。

住友化学の市橋氏からはハイシリカ MFI 触媒を用いた気相ベックマン転移の講演があった。分子モデルを用い、反応がゼオライト外表面の弱い酸点で起こることが紹介されていた。

Oral セッションだけでなく、Poster も活発な討論が行なわれていた。特に、Industrial Poster Presentation は2分間のPreviewが行なわれたため、より具体的な討論が行なわれていたと思われた。

また、今回初めての試みとしてBanquetが最終日に設定されたこともあり、最後まで大盛況の中、TOCAT4が終了した。

## 〈 レポート 〉

## 「第10回ゼオライト夏の学校」に参加して

横浜国立大学大学院工学府 横井俊之

第10回ゼオライト夏の学校が、7月23日から25日の3日間、愛知県西加茂郡藤岡町のつどいの丘（全トヨタ労連研修センター）にて開催された。今回は稲垣伸二先生（豊田中研）と窪田好浩先生（岐阜大）で開催の準備にあたられ、参加者は講師を含め47名であった。開催地であったつどいの丘は名古屋市から車でおよそ1時間のところの自然豊かな山間にあり、会議室や宿泊施設だけでなくグラウンド、アリーナ、レストラン等の設備もすばらしく、研修や勉強だけでなく、スポーツやレジャーにも絶好の施設であろう。個人的には大浴場があったことが非常にうれしく日頃の疲れを癒すことができた。梅雨も明けた開催期間中は晴天に恵まれ、まさしく“夏の学校”になった。

一件あたり講演80分、その後質問10分というスケジュールであったが、実際には講演中に質問が相次ぎすべての講演で予定時間をオーバーしてしまった。それでも議論は尽きず、残る議論は休憩時間や食事の席でも展開されていた。

初日の23日は、鳥取大学工学部の片田直伸先生が“固体酸性質の測定”という題で、アンモニアTPDから得られる酸性質についての解釈を $I$ ピークと $h$ ピークを中心に講演された。

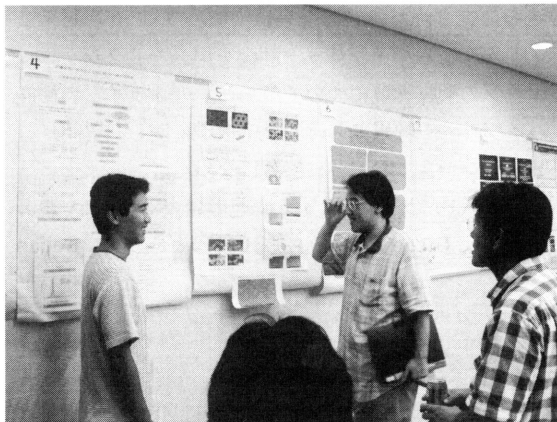
続いて、北海道大学触媒化学研究センターの福岡淳先生が“金属ナノ細線鋳型合成と触媒反応”という題で、ナノ細線の生成機構について、FSM-16細孔内Ptナノ細線を例に分かりやすく講演された。

入浴、夕食（ここで参加者全員が簡単な自己紹介をした）をはさみ、ポスター発表が行われた。ポスター発表は19件であった。発表内容についてのショートプレゼンテーションの後、（缶ビール片手に）活発な議論が行われた。ポスターは会期終了まで掲示しており、休憩時間など絶えず議論が行われていた。なお、学生のポスターのうち3件に優秀賞が与えられ、そのうち1件は図らずも自分であった（残りの2件は美宅（岐阜大院工）君と脇原（東大院工）君）。

2日目の24日は、最初に三菱化学株式会社ポーラスマテリアル研究所長の瀬戸山 亨先生が“企業における固体酸触媒の開発（ゼオライト・メソポーラス材料あれこれ）”という題で、触媒開発にとって大切なことは「筋の良い反応、筋の良い触媒、研究者の情熱+カギとなる解析手法」であるという持論を展開され、普段あまり聞くことのない企業の立場にたったゼオライト・メソポーラス材料の研究のあり方について講演された。

続いて、豊田中央研究所の瀬戸山徳彦先生が“吸着の理論と実際”という題で、窒素吸着によるポーラス材料の細孔構造解析について比較プロット法を中心に講演された。

午後は自由時間であり、トヨタ博物館見学、テニス、アリーナでのスポーツなどを通じて参加者との親睦を深めた。筆者はアリーナでスポーツを楽しんだが、スポーツ（卓球、サッカー、バスケットボール、フリスビー、バレーボール）を通じいろいろな参加大学の学生と交流をもつことができ、大変楽しい時間を過ごすことができた。意外にもスポーツが得意な学生が多く（中にはT科学大学体育会出身者もいて、ユニホーム&ボール持参で現れ、スポーツすることが夏の学



ポスター発表での討論

校参加のメイン目的?という人や、地元であるN大学からきたスポーツ好きのおもしろ2人組など個性的な参加者が多かったように思えた)、特にバレーボールでは大学対抗試合を行い、かなり白熱してしまった。

懇親会も兼ねた夕食は屋外でのバーベキューであった。初日の夕食時にはその後のポスター発表のことを考慮して2人でビール1本であったが、このときは自由に?生ビールを飲むことが許され、屋外でのバーベキュー+生ビールという夏らしい組み合わせで参加者一同大満足の懇親会となった。この勢いは場所を宿泊部屋に移して、深夜まで続いた。さらにお酒が加わり、研究の話にとどまらずプライベートな話題にまで及び、参加者との親睦を相当深めることができたと思っている。意外にも酒豪が多く、筆者自身も含め少し飲み過ぎてしまったなあと反省している。懇親会から学生の飲み会になってしまった感じがし、この場をお借りしてつどいの丘及び世話人の方々に謝罪したい。

最終日の25日は、産総研東北センターメンブレン化学研究ラボの清住嘉道先生が“ナノサイズパーツ集積によるゼオライト合成—層状ケイ酸塩を部品としてゼオライトを組み立てる”という題で、新奇な層状ケイ酸塩(HLS)の合成、さらにそれをパーツとみなし独自の固相反応によるゼオライトの合成について講演された。

続いて本会最後の講演として、名古屋大学工学部の吉田寿雄先生が“触媒としてのメソポーラスシリカ”という題で、メソポーラスシリカ(とくにFSM-16とMCM-41との違いを中心に)そのものの酸触媒活性、ラジカル触媒活性、光触媒活性及び塩基触媒活性(この場合はメソポーラスシリカの前駆体またはア

ミノ基固定化メソポーラスシリカ)について講演された。

全講演終了後、参加者全員に夏の学校の修了証が手渡され盛況のうちに終了した。残念なことを挙げるとすれば、講演中、学生からの質問が少なかったことだろうか。次回の夏の学校では学生からの積極的な質問、討論を期待したい。

内容の濃い講演とゆとりのある講演スケジュール、帰宅や睡眠場所を心配しなくてもよいエンドレスな討論及び懇親会、普段は話すことすらできない有名な先生方とも気楽に話せる雰囲気は、筆者自身も含めた学生にとって大変実りの多い夏の学校であった。最後に参加者を代表して、このすばらしい会場、設備を提供して頂きましたつどいの丘(全トヨタ労連研修センター)、講師の先生方、本会を企画して頂いた世話人の稲垣伸二先生、窪田好浩先生に感謝申し上げます。



清住先生の熱のこもった講演

## タイトルサービス

### MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 53 No. 1-3

June 2002

Detection of the inhomogeneity of Bronsted acidity in H-mordenite and H- $\beta$ zeolites: a comparative NMR study using trimethylphosphine and trimethylphosphine oxide as $^{31}\text{P}$ NMR probes H.-M. Kao, C.-Y. Yu and M.-C. Yeh .....	1
Synthesis of zeolites: study and application of a new process of homogeneous shaking out of the medium to minimize the shear rate during the crystallization C. Bebon, D. Colson, B. Marrot, J. P. Klein and F. D. Renzo .....	13
Heats of physisorption and the predictions of chi theory J. B. Condon .....	21
The influence of feed composition on CO oxidation using zeolite membranes loaded with metal catalysts Y. Hasegawa, K.-I. Sotowa, K. Kusakabe and S. Morooka .....	37
Molecular modelling of the transport behaviour of $\text{C}_3$ and $\text{C}_4$ gases through the zeolite DD3R J. H. ter Horst, S. T. Bromley, G. M. van Rosmalen and J. C. Jansen .....	45
X-type zeolite membranes: preparation, characterization, and pervaporation performance S. Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer and R. D. Noble .....	59
Natural clinoptilolite as an exchanger of $\text{Ni}^{2+}$ and $\text{NH}_4^+$ ions under hydrothermal conditions and high ammonia concentration I. Rodríguez-Iznaga, A. Gómez, G. Rodríguez-Fuentes, A. Benítez-Aguilar and J. Serrano-Ballan .....	71
Effects of processing parameters on the surface area of $\text{Mn}_2\text{O}_3$ at elevated temperatures Q. Zhao and W.-H. Shih .....	81
Two ammonium templated gallophosphates: synthesis and structure determination from powder diffraction data of 2D and 3D-GAPON F. Bonhomme, S. G. Thoma and T. M. Nenoff .....	87
Crystallization and Si incorporation mechanisms of SAPO-34 J. Tan, Z. Liu, X. Bao, X. Liu, X. Han, C. He and R. Zhai .....	97
Probing $\text{Cs}^+$ cation accessibility with $\text{O}_2$ and $^{133}\text{Cs}$ MAS NMR spectroscopy H. Liu and C. P. Grey .....	109
Activity and selectivity of zeolites MCM-22 and MCM-58 in the alkylation of toluene with propylene J. V. Čejka, A. Krejčí, N. V. Žilková, J. Kotrla, S. Ernst and A. Weber .....	121
Synthesis and characterization of MAPO-11 molecular sieves R. Fernandez, M. V. Giotto, H. O. Pastore and D. Cardoso .....	135
Investigation of the microporous structure and non-framework aluminum distribution in dealuminated nanosized HZSM-5 zeolite by $^{129}\text{Xe}$ NMR spectroscopy W. Zhang, X. Han, X. Liu, H. Lei, X. Liu and X. Bao .....	145
Liquid-phase regioselective benzylation of bromobenzene and other aromatics over microporous zeolites X. C. Hu, G. K. Chuah and S. Jaenicke .....	153
Promoter-induced synthesis of MCM-41 type mesoporous materials including Ti- and V-MCM-41 and their catalytic properties in oxidation reactions S. C. Laha and R. Kumar .....	163
MCM-69, a novel layered analogue of EU-19 L. D. Rollmann, J. L. Schlenker, S. L. Lawton, C. L. Kennedy and G. J. Kennedy .....	179



## MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 54 No. 1-2

July 2002

High-silica zeolites: a relationship between energetics and internal surface areas

E. C. Moloy, L. P. Davila, J. F. Shackelford and A. Navrotsky .....	1
Change of gas permeation by photoinduced switching of zeolite-azobenzene membranes of type MFI and FAU	
K. Weh, M. Noack, K. Hoffmann, K.-P. Schroder and J. Caro .....	15
Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes	
K. Weh, M. Noack, I. Sieber and J. Caro .....	27
Nanostructured ceramic powders by hydrothermal synthesis and their applications	
C. Kaya, J. Y. He, X. Gu and E. G. Butler .....	37
Mesoporous silica supported $\text{LaCoO}_3$ perovskites as catalysts for methane oxidation	
S. V. Nguyen, V. Szabo, D. T. On and S. Kaliaguine .....	51
Influence of the synthesis conditions and growth environment on MFI zeolite film orientation	
S. M. Lai, L. T. Y. Au and K. L. Yeung .....	63
Imaging of crystal growth-induced fine surface features in zeolite A by atomic force microscopy	
S. Dumrul, S. Bazzana, J. Warzywoda, R. R. Biederman and A. Sacco .....	79
When do thin zeolite layers and a large void volume in the adsorber limit the performance of adsorption heat pumps?	
M. Tatlier and A. Erdem-Şenatalar .....	89
Mesoporous thin films of high-surface-area crystalline cerium dioxide	
M. Lundberg, B. Skårman, F. Cesar and L. R. Wallenberg .....	97
Kinetics of nucleation and growth of zeolite LTA from clear solution by in situ and ex situ XRPD	
R. Grizzetti and G. Artioli .....	105
Characterization of MCM-41 mesoporous molecular sieves containing copper and zinc and their catalytic performance in the selective oxidation of alcohols to aldehydes	
S. Velu, L. Wang, M. Okazaki, K. Suzuki and S. Tomura .....	113
Processing of microporous VPI-5 molecular sieve by using supercritical $\text{CO}_2$ : stability and adsorption properties	
J. García-Carmona, M. A. Fanovich, J. Llibre, R. Rodríguez-Clemente and C. Domingo .....	127
Synthesis of periodic mesoporous organosilicas via the " $\text{S}+\text{X}-\text{I}^+$ " route	
T. Ren, X. Zhang and J. Suo .....	139
Characterization of porous glasses via small-angle scattering and other methods	
W. Gille, O. Kabisch, S. Reichl, D. Enke, D. Fürst and F. Janowski .....	145
Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent	
J. L. Valverde, P. Sánchez, F. Dorado, C. B. Molina and A. Romero .....	155
Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration	
Y.-R. Lin and H. Teng .....	167
Synthesis of pure-silica MTW powder and supported films	
A. Mitra, C. W. Kirby, Z. Wang, L. Huang, H. Wang, Y. Huang and Y. Yan .....	175
Preparation of hydrous mixed metal oxides of Sb, Nb, Si, Ti and W with a pyrochlore structure and exchange of radioactive cesium and strontium ions into the materials	
T. Möller, A. Clearfield and R. Harjula .....	187
Synthesis of SUZ-4 in the $\text{K}^+/\text{TEA}^+$ system	
A. C. Gujar and G. L. Price .....	201

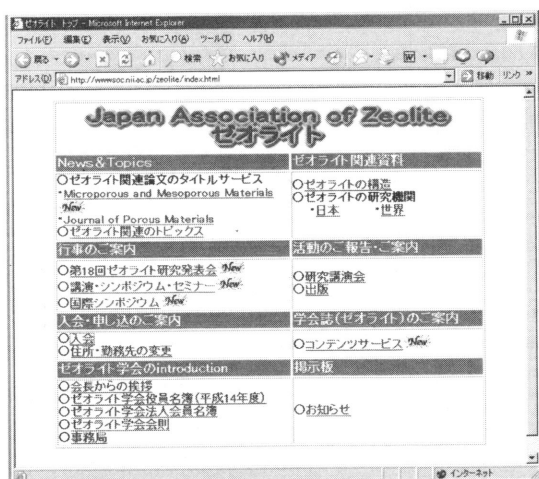
## お知らせ

## ゼオライト学会ホームページが公開へ

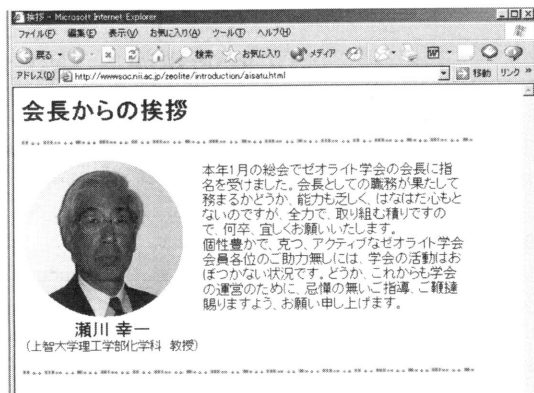
<http://www.soc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>

これが本学会のホームページのURLアドレスです。本年6月12日より本格的に公開いたしました。ホームページ公開の準備は昨年度より始まり、制作は北海道大学工学研究科の増田隆夫先生、北陸先端科学技術大学院の近江靖則先生のご尽力によるものです。この場をお借りして両先生に感謝申し上げます。

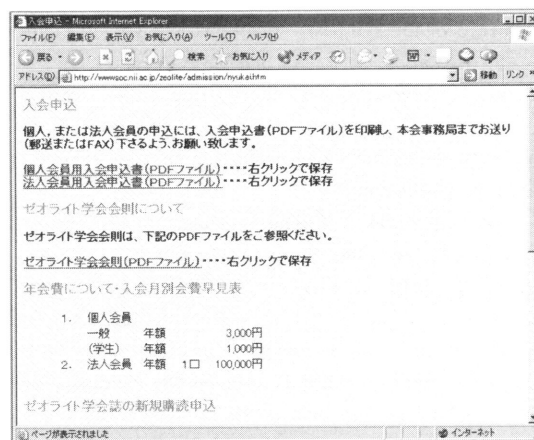
内容を紙面でごちゃごちゃ書くよりはまず実物をご覧頂いた方がよいかと思しますので、この場では主なページの例のみを紹介します。まだまだスタートしたばかりで、工事中のページや情報の不足等がありますが、むしろこのホームページは学会の皆様が「育てる」ものとお考えいただけただけなら幸いです。「こんな記事を載せて欲しい」、「うちの研究室もリンクを張りたい」、などのご意見、ご要望がございましたら、担当の薩摩（e-mail: satsuma@apchem.nagoya-u.ac.jp）までお気軽にお寄せ下さい。



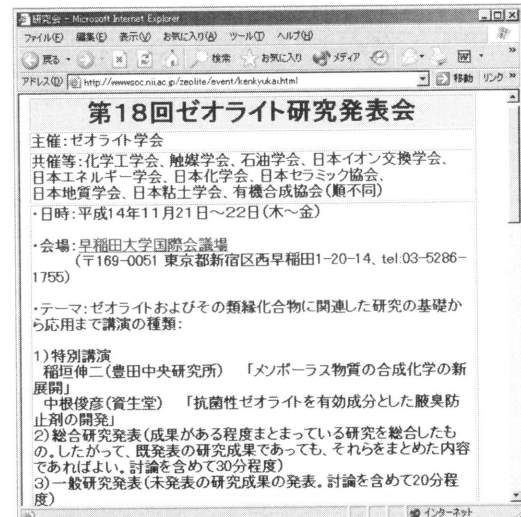
これがメニュー画面です。「もっとゼオライト学会らしいデザインを」と思われる方は是非CG、アニメーション等の素材をお寄せ下さい。



我らの瀬川会長です。



このページで新会員獲得なるか？



学会、フォーラム等の企画もタイムリーに掲載されます。

## 第18回ゼオライト研究発表会

平成14年度の「第18回ゼオライト研究発表会」は、東京の早稲田大学国際会議場で開催いたします。充実した研究発表と活発な討論の場に、多数の研究者・技術者が参加されることを期待します。奮ってご参加下さい。

主 催：ゼオライト学会

共催等（順不同）：化学工学会，触媒学会，石油学会，日本イオン交換学会，日本エネルギー学会，日本化学会，日本セラミックス協会，日本地質学会，日本粘土学会，有機合成協会

日 時：平成14年11月21日（木），22日（金）

会 場：早稲田大学国際会議場（東京都新宿区西早稲田1-20-14，TEL: 03-5286-1755）

会場までの地図は<http://www.waseda.ac.jp/koho/guide/univ18.html> をご覧下さい。国際会議場は地図中の総合学術情報センター内にあります。

テーマ：ゼオライトおよびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：1) 特別講演（11月21日）15：20～ 稲垣伸二氏（豊田中央研究所）「メソポーラス物質の合成化学の新展開」／中根俊彦氏（資生堂）「抗菌性ゼオライトを有効成分とした腋臭防止剤の開発」，2) 総合研究発表（討論を含めて30分），3) 一般研究発表（討論を含めて20分）

発表使用機器：OHP。OHP以外の機器を使って発表される方は，下記問い合わせ先までご連絡下さい。

登録費：会員（主催ならびに共催等の学協会の個人会員，およびゼオライト学会団体会員の法人に属する人を含む）5,000円，学生 2,000円，非会員 8,000円（予稿集代を含む。当日申し受けます。）

予稿原稿締切：11月1日（金）（9月中旬に執筆要領をお送りします。）

懇親会：11月21日（木）特別講演終了後，早稲田大学国際会議場内において。

会費 5,000円（学生 3,000円）。

問合先：松方正彦（早稲田大学理工学部応用化学科，TEL/FAX: 03-5286-3850，e-mail: mmatsu@waseda.jp）

プログラム  
第一日目 11月21日 (木)

午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(9:20～)</p> <p>A1 フォーゼージャサイト結晶過程に存在する溶解性アルミノシリケート種の<sup>29</sup>Si-NMRによる検討 (東大院工) ○河津泰幸・小倉 賢・高橋 宏・大久保達也</p>	<p>(9:20～)</p> <p>B1 Pt/SAPO-11およびPt/MeAPO-11を用いたn-ブタンの脱水素異性化 (東工大院理工) ○池永裕一・小松隆之</p>	<p>(9:20～)</p> <p>C1 ZSM-5上のトルエン不均化反応場の解析 (防衛大) ○西 宏二・スメテイー・シーソ ンラーチ・奈須野智美・横森慶信</p>
<p>A2 鉄含有フォージャサイト型ゼオライトの合成における鉄源の影響 (東邦大理) ○甲木和子・小川能弘・山本 育弘</p>	<p>B2 CH<sub>4</sub>-SCRにおけるPd/HZSM-5触媒へのFeの添加効果 (早大理工) 関根 泰・○大場淳子・菊地 英一・松方正彦</p>	<p>C2 EtOH-ZSM-5の構造 (防衛大) ○ワッチャラポン・グリーンプム アン・西 宏二・横森慶信</p>
<p>A3 フォーゼージャサイト型ゼオライト結晶外表面の平坦化 (東大院工) ○脇原 徹・大久保達也</p>	<p>B3 シリカメソ多孔体担持貴金属触媒の水素化脱硫反応に対する特性 (室蘭工大工A・帝京科大理工B) ○神田 康晴A・小林隆夫A・上道芳夫A・杉岡正敏A・難波征太郎B</p>	<p>C3 Cs-アルミノシリケートゼオライトの合成と相転移 (長岡高専A・産総研B・東ソーC・豊橋技科大物質工D) ○加藤正直A・池田卓史B・板橋慶治C・堤 和男D</p>

A会場	B会場	C会場
<p>A4総 ヘテロエピタキシャル成長を利用したゼオライト薄膜の作製及び構造解析 (東大院工)○脇原 徹・山北茂洋・家住久美子・大久保達也</p> <p>(10:50~)</p> <p>A5総 ナノサイズパズ集積によるSOD合成 (産総研)○清住嘉道・池田卓史・水上富士夫・秋山義勝</p>	<p>B4総 水素化脱硫反応に対する貴金属担持ZSM-5の触媒特性 (室蘭工大工A・北教大函館B)○黒坂忠弘A・杉岡正敏A・松橋博美B</p> <p>(10:50~)</p> <p>B5総 熱処理による接触分解用USYゼオライトの構造変化-固体NMRによる検討- (コスモ石油中研A・秋田大工B)○萩原和彦A・海老原 猛A・浦里延明A・小沢泉太郎B・中田真一B</p>	<p>(10:20~)</p> <p>C4総 均一メソポーラスシリカの壁構造とそのモデル化 (愛媛大工A・東工大院理工B)○大川政志A・河村雄行B・山口 力A</p> <p>C5 骨格内有機基含有ゼオライトの熱安定性 (横国大院工)○野原雄貴・山本勝俊・高橋要子・土門佑輔・辰巳 敬</p>
<p>A6 シリカライト-1の結晶化過程におけるシリカ種の挙動 (早大理工) 稲垣怜史・○村田 進・菊地英一・松方正彦</p>	<p>B6 Naイオン交換によるHZSM-5のパラフィン分解活性と酸性質の低下 (鳥取大工) 羽柴拓馬・林 大輔・片田直伸・○丹羽 幹</p>	<p>C6 X型ゼオライトに吸着させたAgIの局所構造 (産総研A・島根大総合理工B)○小平哲也A・久保田岳志B・岡本康昭B</p>
<p>A7 TEAOHを用いた高シリカモルデナイトの合成とキャラクタリゼーション (北陸先端大材料A・東ソーB)○佐々木均A・近江靖則A・寺西利治A・板橋慶治B・佐野庸治A</p>	<p>B7 アルゴン吸着法によるプロトン型ゼオライトの酸強度と細孔構造の評価 (北教大函館)○松橋博美</p>	<p>C7 FERに類似した五員環レイヤー構造を有する新規層状ケイ酸塩の合成と構造解析 (産総研)○池田卓史・秋山義勝・水上富士夫</p>

## 午後の部

A会場	B会場	C会場
<p>(13:20~)</p> <p>A8 Post-synthesis法によるペーターゼオライトへの2種類金属 (Al, Ga) の導入 (北陸先端大材料A・東ソーB) ○佐々木均A・近江靖則A・寺西利治A・板橋慶治B・佐野庸治A</p> <p>A9 MCM-22ゼオライト層状前駆体の溶媒処理による構造の変化 (早大理工) ○稲垣怜史・神野耕平・菊地英一・松方正彦</p> <p>A10 ETS-10チタノシリケートへの金属導入と吸着特性への影響 (東大院IA・横国大院IB) ○後安康秀A・呉 鵬B・辰巳 敬B</p>	<p>(13:20~)</p> <p>B8 メソポーラスシリカを用いる有機合成反応-FSM-16によるベンジルの光酸化反応 (岐阜薬科大・豊田中研) ○伊藤彰近・兄玉朋寛・橋本祥英・正木幸雄・稲垣伸二</p> <p>B9 ヘテロ原子含有メソポーラスシリカ上でのDiels-Alder反応 (名大院工) ○瀬川佳秀・吉田寿雄・薩摩篤・服部 忠</p> <p>B10 低温下における天然ゼオライトのルミネッセンス (岡山理大自然研) ○西戸裕嗣・奥村 輔・蜷川清隆</p>	<p>(13:20~)</p> <p>C8 総Virtualな骨格とリアルな骨格 (元豊橋技科大) ○高石哲男</p> <p>C9 MnLSXの磁気特性 (静岡理工科大・豊橋技科大) ○山崎誠志・雨宮弘樹・中井 裕・高石哲男</p> <p>C10 LTA中のKクラスターの磁性のミュオンスピン回転/緩和法による研究 (阪大院理A・Rutherford Appleton LaboratoryB・理研C・JASRI/SPing-8P) ○中野岳仁A・木庭大輔A・F. L. PrattB・渡邊功雄C・池本夕佳D・秦野晴行A・染矢郁美A・野末泰夫A</p>

A会場	B会場	C会場
<p>(14:20～)</p> <p>A11 脱アルミ-リアルミネーションにおけるゼオライト構造の影響 (北陸先端大材料) ○近江靖則・根本智美・寺西利治・佐野庸治</p> <p>A12総 ナノ空間に広がるバイオワールド-新規メソポーラスハイブリッド“プロテオシリカ”の開発- (科技団 ERATO ナノ空間プロジェクト) ○有賀克彦・Qingmin Zhang・相宮拓司・岡部晃博・仁木真紀子・相田卓三</p>	<p>(14:20～)</p> <p>B11 新潟県津川町産クリノーノプチロル沸石の結晶構造 (産総研) ○谷口政碩</p> <p>B12 インドネシア東部フローレス島マタロコ地区調査井MT-1のゼオライト (産総研・インドネシア火山調・NEDO) ○谷口政碩・A. ナスチオン・久保智司・村岡洋文</p>	
<p>(15:20～)</p> <p>特別講演1 メソポーラス物質の合成化学の新展開 (豊田中研) 稲垣伸二</p> <p>特別講演2 抗菌性ゼオライトを有効成分とした腋臭防止剤の開発 (資生堂) 中根俊彦</p> <p>懇親会</p>		

第二日目 11月22日 (金)

午前の部

A会場	B会場	C会場
<p>(9:00～)</p> <p>A13 層状ポリケイ酸塩を前駆体とする垂直配向メソポーラスシリカ膜の生成プロセス (ファインセラミックスセンター) ○佐々木優吉・市原康広・西川敬則</p> <p>A14 AlMepO-β膜合成の試み (東農工大工) ○前田和之・佐々木康則・山崎 務・鈴木健之</p> <p>A15 層状ポリケイ酸塩オクトシリケート層間へのアルコキシシリル基の規則的固定化による新規ケイ酸塩骨格の構築 (早大理工) 望月 大・○下嶋 敦・黒田一幸</p> <p>(10:00～)</p> <p>A16 各種有機助剤を用いたメソポーラスモレキュラーシープSBA-15の細孔径制御 (帝京科大理工) ○西田礼一・釘田強志・難波征太郎</p>	<p>(9:00～)</p> <p>B13 蒸気浸透法によるメソポーラスシリカ薄膜の耐熱性向上 (阪大基礎工A・半導体MIRAI-ASETB) ○田中俊輔A・西山憲和A・奥良 彰B・江頭靖幸A・上山惟一A</p> <p>B14 メソ孔シリカMCM-48からなる親水性および疎水性分離膜の開発 (阪大基礎工) 西山憲和・朴 東輝・Hens Saputra・江頭靖幸・上山惟一</p> <p>B15 ガラス基板上への二次成長法によるシリカライト-1配向膜の作製 (岐阜大工) ○久米延志・鈴木智晴・伴隆幸・大矢 豊・高橋康隆</p> <p>(10:00～)</p> <p>B16総 セオライト膜のアルコール脱水プロセスへの応用 (BNRI) ○市川伸一</p>	<p>(9:00～)</p> <p>C11 各種層間陰イオン型のCa-Al系層状金属複水酸化物の調製と脱復水挙動 (早大理工A・鉄道総研B) ○峰崎正行A・山崎淳司A・上原元樹B・佐々木孝彦B</p> <p>C12 層状ニオブ酸カリウムへのメチルピロゲンとルテニウムピリジン錯体の共インターカレーションとその光物理特性 (科技団さがけ研究21A・東京農工大農B) ○矢ヶ部重隆A・中戸晃之A,B</p> <p>C13 陽イオン交換による立方晶系リユースイト化合物の低熱膨張化 (埼玉大工) ○玉井 幸・柳瀬郁夫・小林秀彦</p> <p>(10:00～)</p> <p>C14 MCM-41を吸着剤として用いた圧力・温度スウィング吸着法による2-プロパノール蒸気の除去・回収 (帝京科大理工A・三菱重工長崎B) ○高橋和昭A・釘田強志A・泉 順B・難波征太郎A</p>



A会場	B会場	C会場
<p>A17 Gemini Surfactant を用いたメソポーラス物質の合成 (横国大院工) ○芝野将史・車 順愛・辰巳 敬</p>	<p>B17 親水性シリカライト膜による各種含酸素有機物水溶液からの水の選択分離 (北大院工) ○大谷修平・北村 昌宏・辻 俊郎・多湖輝興・増田隆夫</p>	<p>C15 有機官能基含有メソ多孔性シリカの分子吸着特性 (豊橋技科大工) ○Halina Misran・松本 明彦・堤 和男</p>
<p>A18 <math>\alpha</math>-ジケイ酸ナトリウムからのメソポーラスシリカの合成 (早大理工) ○加藤宗貴・滋野哲郎・黒田 一幸</p>	<p>B18 シリカライト中のガス拡散性に及ぼす合成条件の影響 (東大院工) A・北陸先端大材料 B・産総研 C) ○山本 淳 A・高羽洋充 A・近江靖則 B・佐野 庸治 B・早水紀久子 C・中尾真一 A</p>	<p>C16 メタンの吸着挙動に及ぼすマイクログ孔材料の化学的特性の影響 (東大院工) ○井出雅弘・水畑宏隆・木島 まどか・大久保達也</p>
<p>(11:00~) A19 Synthesis of mesoporous silicon oxynitrides (豊田中研) ○M. P. Kapoor・稲垣伸二</p>	<p>(11:10~) B19 シリカライト膜におけるガス透過係数：分子シミュレーションと透過理論による推算 (東大院工) ○高羽洋充・南雲 亮・中尾 真一</p>	<p>(11:00~) C17 NaYゼオライトへのクロロジフルオロメタンの吸着 -90, 400 MHzにおけるNMRT1の解析- (埼玉大院理工) 石渡光正・吉田俊久・○村田光宏</p>
<p>A20 共縮合法とグラフテイング法によるアミノプロピル基含有メソポーラスシリカの合成 (横国大院工) ○横井俊之・吉武英昭・辰巳 敬</p>	<p>B20 粒界構造を含むゼオライト膜による気体分離シミュレーション (東北大院工) ○小林泰則・遠藤 明・久保 百司・宮本 明</p>	<p>C18 Na型ZSM-5におけるp-ニトロアニリン分子とNaイオンとの相互作用 (産総研) ○小森佳彦・林 繁信</p>
<p>A21 特異な細孔構造を持つ有機-無機ハイブリッドメソポーラス物質の合成 (横国大院工) ○野原雄貴・山本勝俊・難波征太郎・辰巳 敬</p>		<p>C19 アルカリ金属修飾ゼオライトの水共存下におけるトルエン吸着特性 (東ソー) ○有賀 耕・小川 宏・吉田 智・佐藤公一・中野雅雄</p>

## 午後の部

A会場	B会場	C会場
<p>(13:20～)</p> <p>A22 Nb系層状ペロブスカイト型化合物を用いたメソ構造体の合成 (秋田大工) ○加藤純雄・月館大志・沼田雄一郎・菅井幹夫・中田真一</p> <p>A23 骨格中に有機基を導入したリン酸アルミニウム系メソ構造体の合成 (産総研) ○木村辰雄</p>	<p>(13:20～)</p> <p>B21 メソ細孔シリカ薄膜内量子ドット・細線アレイの鋳型合成 (北大触媒研) ○福岡 淳・荒木秀暢・杉本憲昭・市川 勝</p> <p>B22 メソポーラスカーボンの合成 (科技団ナノチューブ物質プロジェクト) ○車 順愛・Jin Zhu・湯田坂雅子・飯島澄男・寺崎 治・辰巳 敬</p>	<p>(13:20～)</p> <p>C20総 修飾メソポーラスシリカ中のヒ酸イオン吸着点の特性と構造 (横国大) ○吉武英昭・横井俊之・辰巳 敬</p> <p>C21 天然モルデナイトと竹炭の水質浄化能における相違 (近畿大・九州工・九国大地学A) ○佐藤雄星・岡本真琴A・小堀 進・坂本栄治</p>
<p>A24総 結晶化した細孔壁を持つ規則性メソポーラスNb-Ta酸化物の調製 (東工大資源研A・CRESTB) ○加藤徳光・リ ビョンジョンA・魯 大凌B・野村淳子A・原亨和A・堂免一成A,B</p>	<p>B23 フッ化物法によるMWW型タタノシリケートの合成 (横国大院工) ○杉本香居・呉 鵬・辰巳 敬</p>	<p>C22 溶媒揮発法によるメソポーラスシリカの作製と水蒸気吸着特性 (産総研A・BNRIB) ○遠藤 明A・宮田竜彦A・稲木由紀B・山本拓司A・大森隆夫A・秋谷鷹二A・中岩 勝A</p>

A会場	B会場	C会場
	<p>(14:20～)</p> <p><b>B24</b> MW型ゼオライトの構造と触媒作用に及ぼすポスト処理の影響 (横国大院工) ○ 呉 鵬 ・ Duangamol Nuntasri ・ 辰巳 敬</p> <p><b>B25</b> 合成ゲル中のNaとAlによるゼオライト構造への影響 (横国大院工) ○ 中山真知子 ・ 呉 鵬 ・ 辰巳 敬</p> <p><b>B26総</b> 大孔径ゼオライトSSZ-31の合成研究 (岐阜大工) ○ 窪田好浩 ・ Rajib Bandyopadhyay ・ Ranjeet Kaur Ahedi ・ 小川正美 ・ 杉 義弘</p>	<p>(14:30～)</p> <p><b>C23</b> ゼオライトNaX, NaYへの水蒸気吸着 (東大院新領域) ○ 城野克広 ・ 大宮司啓文</p> <p><b>C24</b> Quantum Molecular Dynamics Study of Zeolites (東北大院工) ○ Mohamed Elanany ・ Katsumi Sasata ・ Toshiyuki Yokosuka ・ Akira Endou ・ Parasuraman Selvam ・ Momoji Kubo ・ Akira Miyamoto</p> <p><b>C25</b> マイクロ波を利用したCu-ZSM-5の調製と交換銅イオンの特異な還元挙動の解析 (岡山大院自 ・ 大阪市大理) ○ 岡元貴恵 ・ 吉川雄三 ・ 黒田泰重 ・ 長尾真彦 ・ 熊代良太郎</p>

**ZMPC 2003**  
**INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON**  
**ZEOLITES AND MICROPOROUS CRYSTALS**

Second Circular/Call for Papers

Sapporo Convention Center

Sapporo, Japan

August 3-6, 2003

Organized by Japan Association of Zeolite

International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals. The Organizing Committee cordially invites you to participate in the International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals (ZMPC 2003). It will be held during August 3-6, 2003 in Sapporo, Japan. Japan Association of Zeolite will organize this meeting as a continuation of ZMPC'93, '97 and 2000.

#### Scope

The Symposium is aimed at promoting the fundamental and applied studies of zeolites, microporous and mesoporous materials, and layered compounds. The major topics of the symposium will be:

1. Mineralogy and Crystallography
2. Synthesis
3. Characterization
4. Ion Exchange and Modification
5. Catalysis
6. Adsorption and Diffusion
7. Membrane and Films
8. Computational Chemistry
9. Intercalation and Crosslinking
10. New Materials
11. New Technologies

#### Scientific Program

The program will consist of plenary lectures, invited lectures and contributed papers.

##### Plenary Lectures

- ※ O. Yaghi (USA): Design, synthesis, and gas-storage applications of exceptionally porous metal-organic frameworks.
- ※ J. Santamaria (Spain): Use of zeolite films in reaction and sensing applications.
- ※ A. Navrotsky (USA): In situ calorimetric study of zeolite crystallization (tentative).

※ J. Lercher (Germany): Designing zeolite properties for regioselective catalysis.

※ O. Terasaki (Japan): Nanostructured materials from porous crystals: Structural study.

※ J. F. Haw (USA): The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis.

##### A Partial List of Invited Lecturers

T. Aida (Japan), M. A. Camblor (Spain), S. Inagaki (Japan), S. Kitagawa (Japan), T. Maschmeyer (The Netherlands), A. Miyamoto (Japan), H. Miyata (Japan), C.-Y. Mou (ROC), U. Müller (Germany), S. Qiu (China), G. Sankar (UK), M. Tsapatsis (USA), Y. Yan (USA), and K.-B. Yoon (Korea).

#### Symposium Site

The Symposium will take place at the Sapporo Convention Center (near the subway station, Higashi-Sapporo, of Tozai line).

#### Language

All submitted papers and presentations must be in English.

#### Instruction for Authors

All authors (oral and poster sessions) are requested to submit an abstract of two pages (about 40 lines on A4 or 8"×11" size paper with margins of at least 2 cm in a camera-ready form), including tables, figures, and references. The first page should include the title of the paper, the name, affiliation and address of the authors underlining the name of author to whom correspondence should be addressed. Tel/Fax and e-mail address of the corresponding author should also be indicated. On the right top of the corner of the abstract, the number for the topics in the Scope in which the paper is to be accommodated, and the authors' preference (Oral, Poster, or Either Oral or Poster) should be indicated. Selection of the papers and the mode of presentation will be made by the Organizing Committee based on the two-page abstracts. Four copies of the abstract should be sent to Prof. T. Okuhara, Secretary of the Symposium, by October 31, 2002. Fax and e-mail are not accepted for the abstract. Notice of the acceptance and mode of presentation will be sent to the authors by January 31, 2003.

Prof. Toshio Okuhara, Graduate School of Environmental

Earth Science, Hokkaido Univ., Sapporo 060-0810, Japan, Tel./Fax. 011-706-4513, E-mail: ZMPC2003@ees.hokudai.ac.jp

#### Final Circular

The booklet of final circular will not be published. All of information will be obtained from the ZMPC2003 Web Site (<http://ac3.as.akita-u.ac.jp/ZMPC2003/>).

#### Proceedings

The Proceedings of the Symposium will be published after a scientific review as a special issue of Microporous and Mesoporous Materials including plenary lectures, invited lectures, and oral papers. Manuscripts will be due at the Symposium (August 3, 2003).

#### Correspondence

Prof. Kohichi Segawa, Chairman, ZMPC 2003  
Department of Chemistry, Sophia Univ., 7-1 Kioicho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554, Japan, Tel. 03-3238-3452, Fax. 03-3238-4350, E-mail: k-segawa@sophia.ac.jp

#### Pre-symposium

"Zeolites as Advanced Functional Materials", August 1, 2003 at the Univ. of Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo, Japan.

Correspondence: Prof. T. Okubo, The Univ. of Tokyo, Tel. 03-5841-7348, Fax. 03-5800-3806, E-mail: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

#### Post-symposium Field Trip

On August 7, 2003, a one-day trip to an active volcano around Lake Toya and the museum, the zeolite ore deposit at Oshamanbe, or the ceramic art center in the southeast part of Hokkaido is being planned. All participants will be seen off to Shin-Chitose Airport or downtown of Sapporo in the evening. Further information will be provided at the web site of ZMPC 2003.

Correspondence: Prof. A. Yamazaki, Waseda Univ. Fax. 03-3200-1245, E-mail: ya81349@waseda.jp

#### Key Dates

October 31, 2002	Deadline for extended abstract
January 31, 2003	Notice of acceptance
May 31, 2003	Deadline of registration
August 3, 2003	Symposium begins

#### International Advisory Board

M. Anderson (UK)	G. Bellussi (Italy)
C. R. A. Catlow (UK)	K. J. Chao (ROC)
A. Corma (Spain)	M. E. Davis (USA)
F. Fajula (France)	T. Hattori (Japan)
P. A. Jacobs (Belgium)	E. Kikuchi (Japan)
J. Lercher (Germany)	L. V. McCusker (Switzerland)
Y. Ono (Japan)	C. T. O'Connor (South Africa)
R. Ryoo (Korea)	S. Qiu (China)
F. Schüth (Germany)	J. Weitkamp (Germany)
T. Yashima (Japan)	S. I. Zones (USA)

#### Organizing Committee

K. Segawa, Chairman (Sophia Univ.), T. Okuhara, Secretary (Hokkaido Univ.), M. Niwa, Publication (Tottori Univ.), T. Tatsumi (Yokohama National Univ.), A. Yamazaki (Waseda Univ.), S. Nakata (Akita Univ.), T. Masuda (Hokkaido Univ.), M. Matsukata (Waseda Univ.), T. Okubo (The Univ. of Tokyo), Y. Nozue (Osaka Univ.), T. Komatsu (Tokyo Institute of Technology), Y. Higashio (Koei Chemical Co., Ltd.), H. Ichihashi (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), M. Imanari (Mitsubishi Chemical Corp.), S. Inagaki (Toyota Central R&D Lab. Inc.), H. Ishida (Asahi Kasei), M. Iwamoto (Tokyo Institute of Technology), M. Kubo (Tohoku Univ.), K. Kuroda (Waseda Univ.), A. Miyamoto (Tohoku Univ.), M. Nakano (Tosoh Corp.)  
S. Namba (Teikyo Univ. of Science and Technology), Y. Okamoto (Shimane Univ.), T. Sano (Japan Advanced Institute of Science and Technology), T. Sato (Shin Tohoku Chemical Industry Co., Ltd.), S. Satokawa (Tokyo Gas Co., Ltd.), O. Terasaki (Tohoku Univ.), K. Tsutsumi (Toyohashi Univ. of Technology), H. Uchida (Showa Denko K. K.), K. Usui (Cosmo Oil Co., Ltd.), S. Yamamoto (Mitsui Chemicals, Inc.)

#### ZMPC 2003 Web Site

Further information after the issue of this circular will be available only from the web site: <http://ac3.as.akita-u.ac.jp/ZMPC2003/>

## 14th International Zeolite Conference

April 25 - 30, 2004

Cape Town, South Africa

Organised by

International Zeolite Association

Catalysis Societies of South Africa & India

The International Zeolite Association (IZA), together with the Catalysis Societies of South Africa and India, extend a cordial invitation to delegates from throughout the world to participate in the 14th International Zeolite Conference (14th IZC). The Conference will be preceded by a School to be held in South Africa's premier wildlife reserve, the Kruger National Park and will provide an opportunity for updating delegates on a range of topics relating to molecular sieve science and technology. A Post-Conference field trip will be organized to natural zeolite deposits of Southern Africa

### Technical Themes

Themes on which papers will be invited include: Synthesis / Structure determination / Characterisation / Modelling / Catalysis / Sorption and separation processes / Mineralogy / New developments in the use of mesoporous materials and membrane applications

### Important Dates

January 2003	Abstracts due
June 2003	Papers submitted

December 1, 2003 Final Announcement/ Registration

January 2004

Recent Research Reports submitted

### Submission of Abstracts

Oral and Poster presentations will be selected on the basis of a two-page extended abstract. All abstracts and full papers will be subject to peer review. Abstracts for Oral and Poster presentations and Recent Research Reports should be submitted electronically with the following formatting: MS Word/Word Perfect/RTF / Times New Roman (font size 12) / 300-500 words (max 2 × A4 pages) / 1.5 spacing (all margins 2.5cms) It should contain the following: Title of paper (bold, caps, font size 14) / Name(s) and affiliations(s) with the corresponding author underlined / Contact details It should continue with: A concise summary (circa 100 words) / Introduction / Experimental section / Results and discussion / Conclusion / References

In a covering letter accompanying the two-page abstract, the corresponding author should give his/her full contact details and indicate the preferred topical session(s) and whether an oral or poster presentation is solicited.

### Method of Submission

The Organizing Secretary: 14th IZC, c/o Department of Chemical Engineering, University of Cape Town, Rondebosch, 7701, South Africa, FAX: +27-(0)21-689-7579, e-mail: [izc@chemeng.uct.ac.za](mailto:izc@chemeng.uct.ac.za), web site: <http://www.14izc.org.za/home.htm>

### 表紙裏写真の説明

Barrerite バラー沸石  $\text{Na}_8(\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$

Kuiu Island, Alaska, USA

変質した粗面玄武岩に発達する脈中に産するバラー沸石の美晶。輝沸石と粗粒集合をなしている。写真右下のスケールは1 cm。バラー沸石は、(010)の板状結晶として産するが、結晶外形は直線的でなく丸みをおびているのが特徴である。東沸石のNa置換体に相当するが、組成は連続しない。バラー沸石の産出は非常にまれで、一般には原産地のイタリア、Cape Pulaにおいて溶岩を切る脈としての産出が知られるのみであった。

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 荻原成騎

## ゼオライト学会法人会員名簿

(平成14年8月現在, 五十音順)

- |                       |                                      |
|-----------------------|--------------------------------------|
| 1. 旭化成工業(株)           | 22. (株) 豊田中央研究所                      |
| 2. 出光興産(株)            | 23. 日揮(株)                            |
| 3. イハラケミカル工業(株)       | 24. 日揮ユニバーサル(株) 研究所                  |
| 4. エア・ウォーター(株)        | 25. 日石三菱(株)                          |
| 5. エヌ・イー ケムキャット(株)    | 26. 日本化学工業(株)                        |
| 6. 鹿島建設(株)            | 27. 日本ケッチェン(株)                       |
| 7. (株) クボタ            | 28. 日本鋼管(株)                          |
| 8. コスモ石油(株) 中央研究所     | 29. 日本酸素(株)                          |
| 9. (株) ジャパンエナジー中央研究所  | 30. 日本ベル(株)                          |
| 10. 昭和電工(株) 研究開発センター  | 31. 日本モービルカタリスト(株)                   |
| 11. 触媒化成工業(株)         | 32. (株) バイオ・ナノテック・リサーチ・<br>インスティテュート |
| 12. 新東北化学工業(株)        | 33. 丸善石油化学(株)                        |
| 13. ズードケミー触媒(株) 技術研究所 | 34. 水澤化学工業(株)                        |
| 14. 住友化学工業(株)         | 35. 三井化学(株)                          |
| 15. 千代田化工建設(株)        | 36. 三井金属資源開発(株) 石見鉱業所                |
| 16. 帝人(株)             | 37. 三菱化学(株)                          |
| 17. 東京ガス(株)           | 38. 三菱重工業(株) 技術本部                    |
| 18. 東ソー(株)            | 39. 三菱レイヨン(株)                        |
| 19. 東燃化学(株)           | 40. ユニオン昭和(株)                        |
| 20. 東燃ゼネラル石油(株) 総合研究所 | 41. ライオン(株)                          |
| 21. 東レ(株)             |                                      |

## 編集後記

科学の世界は日進月歩で昨日まで最新ともてはやされた技術でも明日までその地位を維持できるとは限りません。特に、分析機器や解析技術の進歩にはめざましいものがあり、スピードが強く問われる昨今では新しい技術を知らない／使えないことが研究開発の成否を左右することも多いのではないのでしょうか。

図らずも本号は最新のゼオライト関連物質の分析・解析技術に関する特集となりました。ゼオライトの骨格や内包されたクラスターの構造解析について専門ではないけれど概略を知っておきたいという方は多いのではないのでしょうか。是非ご一読ください。

Natureの8月1日号にITQ-21なる新規な構造を有するゼオライトが有望な石油精製用触媒として報告されています。確からしい構造が報告されており、その特異的触媒作用をうまく説明しています。ITQ-21という番号から推測すると合成されたのも最近で短期間で構造決定がなされたものと推測されます。著者らのセンスが優れていることは言うまでもありませんが、色々な意味で迅速な構造決定を可能にした環境(装置・技術)がもたらした一つの成果でもあると思います。今後、こうした解析分野の研究も(できれば国内で)ますます発展することを期待しています。

(K. T.)

## ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

## 委員長

小松隆之 (東工大大学院理工)

## Editor-in-Chief

Takayuki Komatsu (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

## 幹事

里川重夫 (東京ガス)

## Managing Editor

Shigeo Satokawa (*Tokyo Gas Co., Ltd., Tokyo*)

市橋 宏 (住友化学工業)

Hiroshi Ichihashi (*Sumitomo Chemical Co. Ltd., Ehime*)

大久保達也 (東大大学院工)

Tatsuya Okubo (*The University of Tokyo, Tokyo*)

萩原成騎 (東大大学院理)

Shigenori Ogihara (*The University of Tokyo, Tokyo*)

久保百司 (東北大大学院工)

Momoji Kubo (*Tohoku University, Sendai*)

呉 鵬 (横浜国大工)

Peng Wu (*Yokohama National University, Yokohama*)

斎藤純夫 (触媒化成工業)

Sumio Saito (*Catal. Chem. Ind. Co., Ltd., Kawasaki*)

穴戸哲也 (広島大学工)

Tetsuya Shishido (*Hiroshima University, Hiroshima*)

杉本道雄 (出光興産)

Michio Sugimoto (*Idemitsu Kosan Co., Ltd., Sodegaura*)

鈴木邦夫 (産総研)

Kunio Suzuki (*AIST, Tsukuba*)

高木由紀夫 (エヌ・イー ケムキャット)

Yukio Takagi (*N. E. CHEMCAT Corp., Shizuoka*)

辻 勝行 (昭和電工)

Katsuyuki Tsuji (*Showa Denko K.K., Kawasaki*)

中野雅雄 (東ソー)

Masao Nakano (*TOSOH Corp., Yamaguchi*)

西 宏二 (防衛大)

Koji Nishi (*National Defense Academy, Yokosuka*)

野村淳子 (東工大資源化学研)

Junko Nomura (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

山崎淳司 (早大理工)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

吉川正人 (東レ)

Masahito Yoshikawa (*Toray Ind., Inc., Nagoya*)



ゼオライト Vol.19, No.3 平成14年9月10日発行

発行 ゼオライト学会

〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内

Tel. 0857-31-5256 Fax. 0857-31-5256

e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp

(連絡はFax またはe-mail にてお願いいたします。)

URL <http://wwwsoc.nii.ac.jp/zeolite/index.html>

印刷 有限会社 オフィス・ソフィエル

〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601

Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439